

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

На правах рукопису

**БЕРЛАДІР ХРИСТИНА ВОЛОДИМИРІВНА**

УДК 66.095.261:621.763:621.893(043.5)

**АНТИФРИКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ  
МЕХАНОАКТИВОВАНИХ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ  
ТА НАПОВНЮВАЧІВ**

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник

Свідерський Валентин Анатолійович

професор, доктор технічних наук

Київ – 2017

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ .....   | 5  |
| ВСТУП.....  | 6  |
| РОЗДІЛ 1  |    |
| СУЧАСНИЙ СТАН І ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ АНТИФРИКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ ..... | 13 |
| 1.1 Структура та властивості політетрафторетилену .....   | 13 |
| 1.2 Особливості модифікування полімерів .....   | 20 |
| 1.3 Антифрикційні властивості ПТФЕ-композитів .....   | 25 |
| 1.3.1 Дисперсні наповнювачі для фторполімерів .....   | 30 |
| 1.3.2 Волокнисті наповнювачі полімерів .....  | 34 |
| 1.4 Загальна технологія одержання композитів на основі ПТФЕ .....                                 | 37 |
| Висновки, мета і задачі дослідження .....   | 38 |
| РОЗДІЛ 2  |    |
| ОБ'ЄКТ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....   | 41 |
| 2.1 Теоретичні посилання до вибору об'єктів дослідження .....                                     | 41 |
| 2.2 Об'єкти дослідження .....   | 44 |
| 2.2.1 Політетрафторетилен .....   | 44 |
| 2.2.2 Наповнювачі, склад: структура .....   | 45 |
| 2.2 Технологія отримання композиційних матеріалів .....   | 51 |
| 2.3 Методи вивчення структури та властивостей композитів .....                                    | 52 |
| 2.3.1 Визначення фізико-механічних та триботехнічних характеристик ПТФЕ ПКМ .....                 | 52 |
| 2.3.2 Дослідження фізико-хімічних властивостей ПКМ на основі ПТФЕ .....                           | 56 |
| 2.3.3 Статистична обробка експериментальних даних .....   | 58 |

## РОЗДІЛ 3

|  |    |
|--|----|
| ВПЛИВ МЕХАНІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУ СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПТФЕ-МАТРИЦІ ..... | 59 |
| 3.1 Дослідження впливу механічної активації на структуру ПТФЕ-матриці .....              | 59 |
| 3.2 Фізико-механічні та триботехнічні властивості активованої ПТФЕ-матриці .....         | 79 |
| 3.3 Оптимізація технологічних режимів механічної активації матричного ПТФЕ .....         | 83 |
| 3.4 Висновки до розділу 3 .....  | 91 |

## РОЗДІЛ 4

|  |     |
|--|-----|
| ОЦІНКА ВПЛИВУ МЕХАНОАКТИВОВАНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПТФЕ-КОМПОЗИТУ .....                         | 93  |
| 4.1 Дослідження впливу наповнювачів різної хімічної природи на механоактивовану ПТФЕ-матрицю .....       | 94  |
| 4.1.1 Композити на основі активованого ПТФЕ з волокнистим наповнювачем .....                             | 95  |
| 4.1.2 Композити на основі активованого ПТФЕ з дисперсним наповнювачем .....                              | 100 |
| 4.2 Вплив механічної активації наповнювачів різної хімічної природи на властивості ПТФЕ-композитів ..... | 106 |
| 4.3 Механічне легування матричного ПТФЕ та ПТФЕ-композитів ...   | 113 |
| 4.4 Висновки до розділу 4 .....  | 117 |

## РОЗДІЛ 5

|   |     |
|---|-----|
| ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПТФЕ-КОМПОЗИТІВ .....  | 120 |
| 5.1 ПКМ з бінарними наповнювачами .....   | 120 |
| 5.2 Оптимізація складу ПКМ на основі ПТФЕ з наповнювачами різної хімічної природи ..... | 132 |
| 5.3 Технологічні аспекти підвищення експлуатаційних властивостей                        |     |

|  |     |
|--|-----|
| ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами .....   | 142 |
| 5.4 Результати практичного випробування розробленого ПТФЕ-композиту з механоактивованими інгредієнтами .....   | 147 |
| 5.5 Висновки до розділу 5.....   | 150 |
| ВИСНОВКИ .....   | 152 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....   | 155 |
| Додаток А Програма статистичного аналізу даних експериментів і математичного моделювання процесу механічної активації в математичному пакеті MathCAD 14..... | 177 |
| Додаток Б Документи, що підтверджують впровадження результатів роботи .....  | 189 |
| Додаток В Очікуваний технічний та економічний ефекти від застосування розроблених ПТФЕ-композитів триботехнічного призначення .....                          | 191 |
| Додаток Г Проект технічних умов на виготовлення заготовок з фторопластових композицій FC.....  | 193 |
| Додаток Д Проект технологічного регламенту на виготовлення заготовок з фторопластових композицій FC.....   | 214 |



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ

$\rho$  – густина,  $\text{кг/м}^3$ ;

$\sigma_{\text{pp}}$  – міцність при розриві (руйнуюча напруга при руйнуванні), МПа;

$\delta$  – відносне подовження при розриві, %;

$I$  – інтенсивність зношування,  $\cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ;

Основні індекси:

Гр – сухий колоїдно-графітовий препарат марки С-1 (ТУ 113-08-48-63–90);

К – кокс ливарний кам'яновугільний марки КЛ-1 (ТУ У 322-00190443-61-94);

КС – каолін марки КС-1 (ТУ У 14.2-30574526-003:2010);

Ф – УПТФЕ марки «Форум» (товарний знак № 140123).

Основні скорочення:

ПКМ – полімерний композитний матеріал;

ПТФЕ – політетрафторетилен;

ПТФЕ-композит – композитний матеріал на основі політетрафторетилену;

НМС – надмолекулярна структура;

ВВ – вуглецеве волокно (вуглецеві волокна);

БВ – базальтове волокно (базальтові волокна);

УПТФЕ – ультрадисперсний порошок ПТФЕ.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Створення високоефективної техніки, значне прискорення науково-технічного прогресу та реалізація ресурсозберігаючих технологій потребують розробки нових матеріалів у складі деталей машин, що працюють при терті ковзання і мають низький коефіцієнт тертя.

Перспективними у цьому відношенні є полімерні композитні матеріали (ПКМ) на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) завдяки його унікальним експлуатаційним властивостям – найнижчого коефіцієнту тертя серед полімерів, високої хімічної інертності, термо- і холодостійкості. Однак низька зносостійкість і теплопровідність, високий коефіцієнт теплового розширення та повзучість обмежують можливості його застосування в чистому вигляді.

Технічний прогрес призводить до ускладнення умов використання ПКМ, при яких вони вже не відповідають необхідним вимогам. Це викликає необхідність одержання нових високомолекулярних речовин або модифікації вже існуючих полімерів. Перше вимагає великих матеріальних витрат (на синтез нових полімерів і створення нових технологічних виробництв). Друге є більш економічним і перспективним. Технічно воно може бути реалізовано за допомогою модифікування полімерів.

Доцільною в разі ПТФЕ представляється модифікування полімеру шляхом механічної активації, яка пов'язана з низькими енерго- і металоємністю обладнання, простотою та безпекою процесу, а також можливістю введення відповідних функціональних наповнювачів. Вплив режимів механоактиваційних процесів у технології підготовки інгредієнтів на структуру і властивості композитів досліджено недостатньо. Залишається також невирішеним завдання підвищення працездатності композитних ущільнюючих елементів вузлів тертя та збільшення терміну їх експлуатації.

Дисертаційна робота спрямована на вивчення і вдосконалення механоактиваційної технології підготовки ПТФЕ – наповнювачів різної

хімічної природи з метою формування досконалої структури і необхідного рівня експлуатаційних властивостей фторопластових композитів. Важливим аспектом при цьому є об'єктивна оцінка та аналіз впливу наповнювачів на структуру і фізико-механічні властивості ПКМ, розкриття його механізмів, розробка моделей композитів та прогнозування на їх основі експлуатаційних характеристик антифрикційних матеріалів з використанням ПТФЕ.

Тому питання дослідження особливостей технології активації і модифікування матриці та наповнювачів, розробки засад одержання композитів триботехнічного призначення на основі ПТФЕ є актуальним завданням технології полімерних і композитних матеріалів, що складає важливу науково-технічну проблему.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів Сумського державного університету в рамках держбюджетних тем: «Створення модифікованих полімеркомпозиційних матеріалів з комплексом керованих властивостей для трибосистем ковзання» МОН України (номер держреєстрації 0115U000680С), «Розробка технології переробки та використання відходів композитного матеріалу РЕЕК» (номер держреєстрації 0115U000548), ініціативної теми «Сучасні технології розробки та отримання перспективних матеріалів і формоутворення виробів машинобудівної галузі» (номер держреєстрації 0114U005445) та на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в рамках ініціативної теми «Розробка технології одержання полімерних плівок з підвищеними фізико-механічними властивостями в процесі їх просторового структурування» (номер держреєстрації 0110U006030).

Здобувач безпосередньо брала участь у науково-дослідних роботах з теми дисертації у 2012–2016 рр.

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи – створення композитів триботехнічного призначення з підвищеними експлуатаційними властивостями на основі механоактивованих ПТФЕ та наповнювачів різної хімічної природи.

У відповідності з поставленою метою вирішувалися такі основні задачі:

- провести інформаційний аналіз відомих теоретичних та експериментальних даних по модифікуванню ПТФЕ шляхом механічної активації і введення наповнювачів різної хімічної природи;
- дослідити надмолекулярну структуру, фізико-механічні та триботехнічні властивості матричного ПТФЕ в залежності від режимів механічної активації;
- оцінити вплив наповнювачів різної хімічної природи на структуру та властивості механоактивованих ПТФЕ-композитів;
- виконати комплексні дослідження структури та експлуатаційних властивостей ПТФЕ-композитів з бінарним наповнювачем у широкому діапазоні його концентрацій, температур і умов експлуатації;
- на основі встановлених факторів впливу механічної активації, вмісту і властивостей наповнювачів на експлуатаційні характеристики одержати антифрикційний матеріал на основі ПТФЕ з підвищеними фізико-механічними властивостями для роботи в умовах інтенсивного зношування;
- провести дослідно-промислову апробацію розроблених ПКМ і технологій одержання та розробити нормативно-технічну документацію для виробництва одержаних композитів.

*Об'єкт дослідження* – модифікуючий вплив механічної активації матриці і наповнювачів різної хімічної природи на структуру та експлуатаційні властивості ПТФЕ-композитів.

*Предмет дослідження* – композити триботехнічного призначення на основі ПТФЕ з наповнювачами різної хімічної природи.

**Методи дослідження.** Експериментальні дані отримані з використанням стандартних методів визначення фізико-механічних і

триботехнічних властивостей ПКМ та сучасних методів дослідження: електронної мікроскопії, диференціально-термічного, термогравіметричного і рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-спектроскопії. Обробка результатів експериментів здійснена методами математичної статистики.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В результаті теоретичних та експериментальних досліджень одержані наступні результати:

1. Встановлено особливості формування матриці та наповнювачів різної хімічної природи для одержання ПТФЕ-композитів шляхом обґрунтованого вибору співвідношення інгредієнтів та методів їх модифікування.

2. Уперше вивчено вплив параметрів механічної активації на структуру, фізико-механічні та триботехнічні властивості ПТФЕ-матриці.

3. Уперше встановлено фактори оптимізації процесу механічної активації матричного ПТФЕ, волокнистих і дисперсних наповнювачів.

4. Розроблено уперше принципи постадійної технології підготовки матриці та наповнювачів для одержання ПТФЕ-композиту з максимальною зносостійкістю при збереженні достатнього рівня фізико-механічних властивостей.

Достовірність одержаних результатів забезпечується застосуванням стандартних методів випробувань ПКМ на сучасному обладнанні з використанням тонких інструментальних методів аналізу й відповідністю отриманих результатів літературним даним, лабораторним і дослідно-промисловим випробуванням.

**Практичне значення одержаних результатів.** Виявлені загальні закономірності і розроблені методи регулювання властивостей ПКМ дозволили сформулювати об'єктивні дані для їх промислового виробництва і застосування.

Розроблено технологію одержання ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами, які мають підвищений комплекс експлуатаційних властивостей: зносостійкість в (3,7–6,0) разів, міцність при

розриві в 1,4 рази у порівнянні з промисловим аналогом Ф4ВВ20 (ТУ 301-05-16-89).

На розроблені ПТФЕ-композити та технології їх одержання отримано 3 патенти України: № 101976, № 102877, № 110989.

В умовах ТОВ «Науково-впровадницьке підприємство СумиПластПолімер» (м. Суми) апробовані поршневі і сальникові кільця для компресора 4ГМ 2,5 У-3,4/2,8-251 з розробленого матеріалу Ф4ВВ14КС6, що забезпечило збільшення ресурсу роботи вузлів тертя в (1,8–2,3) рази (акт впровадження від 08.02.2016 р.).

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес на факультеті технічних систем і енергоефективних технологій Сумського державного університету в курсах «Порошкові та композиційні матеріали», «Неметалеві матеріали», «Фізика і механіка тертя та зношування», «Наукові основи вибору матеріалів і прогресивних технологій» спеціальності 132 «Матеріалознавство» (акт впровадження від 10.10.2016 р.).

**Особистий внесок здобувача** полягає в дослідженні особливостей структурної модифікації ПТФЕ [132, 149], розробленні методик та досліджень режимів механічної активації матричного ПТФЕ [133, 135, 136, 141, 143, 144, 148], вивченні впливу механічної активації на структуру та властивості ПТФЕ-композитів [134, 142, 154, 156, 161], дослідженні впливу бінарного наповнювача на властивості ПТФЕ-композиту [150, 162, 163], моделюванні структури композитного матеріалу з наповнювачами різної хімічної природи [168, 173, 174], проведенні промислової перевірки теоретичних положень дисертаційної роботи [117, 151–153, 155, 157, 158, 160, 175] та оптимізації складів і способів отримання композитів, захищених патентами [125, 126, 159].

Автор висловлює подяку за наукову консультацію к.т.н., доц. кафедри прикладного матеріалознавства та технології конструкційних матеріалів Сумського державного університету А.Ф. Буднику.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень доповідалися і обговорювалися на: VII і VIII Міжнародній науково-технічній WEB–конференції «Композиційні матеріали» (м. Київ, 2013 та 2014 р.), IX і XI Міжнародній конференції «Стратегія якості у промисловості і освіті» (м. Варна, Болгарія, 2013 та 2015 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Полімерні композити та трибологія» (м. Гомель, Білорусь, 2013 та 2015 р.), I і II Міжнародній науково-практичній інтернет – конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта» (м. Полтава, 2014 та 2015 р.), Ювілейній міжнародній науково-практичній конференції «Наукоємні технології та інновації» (м. Білгород, Російська Федерація, 2014 р.), V і VI Міжнародній науковій конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5, 6» (м. Київ, 2015 та 2016 р.), II Міжнародній конференції «Деформування і руйнування композиційних матеріалів та конструкцій» (м. Москва, Російська Федерація, 2016 р.), II Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології промислового комплексу СТПК-2016» (м. Херсон, 2016 р.).

**Публікації.** Основні положення і результати досліджень опубліковані в 32 наукових працях: 14 статтях у наукових фахових виданнях (з них 4 статті у виданнях іноземних держав, 10 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних), 1 у інших виданнях, 3 патентах на корисну модель, 14 тезах доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація включає вступ, 5 розділів, висновки, список використаних джерел, додатки. Загальний обсяг становить 260 сторінок. Обсяг основного тексту становить 139 сторінок. Всього в дисертації 32 таблиці, 43 рисунка, об'єм бібліографії 176 джерел, 5 додатків.

# РОЗДІЛ 1

## СУЧАСНИЙ СТАН І ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ ТА МОДИФІКУВАННЯ АНТИФРИКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ

### 1.1 Структура та властивості політетрафторетилену

Політетрафторетилен є високомолекулярною сполукою, молекули якої складаються з однакових груп атомів  $\text{CF}_2$  з хімічними зв'язками [1]. Вихідним мономером для отримання ПТФЕ слугує тетрафторетилен [2].

ПТФЕ відноситься до числа аморфно-кристалічних полімерів з температурами плавлення кристалів 600 К і склування аморфної фази 153 К. Володіє високим ступенем кристалічності. Навіть після гартування (швидкого охолодження з температури плавлення) спостерігається утворення кристалітів в значній кількості.

Макромолекула ПТФЕ в кристалічному стані має форму циліндричної спіралі з щільною зовнішньою оболонкою з атомів фтору. Кристалічна структура ПТФЕ зазнає два зворотних переходи при 292 і 303 К. Нижче 292 К повторювана ланка елементарної комірки складається з 6 витків і 13 груп  $\text{CF}_2$  та укладається в триклинну ґратку. В інтервалі (292–303) К спіраль дещо розкручується і складається з 7 витків та 15 груп  $\text{CF}_2$ , утворюючи гексагональну решітку з параметрами:  $a = b = 0,564$  нм,  $c = 1,68$  нм,  $\gamma = 120^\circ$ . Вище 303 К спіральна форма макромолекули стає нерегулярно закрученою, але аж до температури плавлення в кристалічній фазі зберігається гексагональна упаковка ланцюгів [3]. У розплаві форма молекулярних ланцюгів практично не змінюється і зберігається високий ступінь упорядкованості структури. Макромолекули в аморфній фазі володіють підвищеною рухливістю і зазнають більшого температурного розширення. Це підтверджується тим, що при підвищенні температури від



293 до 593 К коефіцієнт молекулярної упаковки зменшується від 0,66 до 0,60 в кристалічних і від 0,58 до 0,46 в аморфних областях [3].

Промисловий ПТФЕ і більшість його модифікованих форм складаються з впорядкованої (кристалічної) та неупорядкованої (аморфної) фаз. Кількісне їх співвідношення залежить від передісторії матеріалу. Впорядкованість у структурі полімерів знижується при підвищенні температури і тиску. Утворюються розгалужені макромолекули і подвійні зв'язки ( $-\text{CF}=\text{CF}_2$ ) в кінцевих групах у процесах термодеструкції [4].

ПТФЕ має низький, порівняно з металами, коефіцієнт теплопровідності. Останній при температурі 173 К становить 0,247 Вт/(м<sup>2</sup>·К) і монотонно та незначно (у межах 8 %) збільшується при підвищенні температури до 373 К [3]. Значне збільшення теплопровідності (в 2,0–2,5 рази) може бути досягнуто за рахунок введення наповнювачів, що мають високу теплопровідність.

ПТФЕ відноситься до числа найбільш термостійких полімерів, його термічна деструкція добре вивчена [5]. Розпадається він з виділенням чистого тетрафторетилену при температурі 773 К і вище у вакуумі. В інтервалі (473–698) К кількість газоподібних продуктів, що виділяються, дуже мала, і їх не вдається повністю ідентифікувати. Швидкість розкладання ПТФЕ збільшується з виділенням, в основному, тетрафторетилену при температурі вище 698 К.

Унікальна хімічна стійкість ПТФЕ пояснюється високою міцністю зв'язку С–F, яка є найбільшою з усіх відомих у органічній хімії зв'язків вуглецю з іншими елементами, і недоступністю зв'язку С–С для хімічних реагентів внаслідок щільного спірального розташування атомів фтору на поверхні ланцюгів. Симетричне розташування атомів фтору поряд з вищеназваними особливостями будови молекули визначає низький рівень сил міжмолекулярних зв'язків і низькі сили адгезійної взаємодії ПТФЕ з іншими матеріалами [6].

Фізико-хімічні властивості ПТФЕ дозволяють експлуатувати його в агресивних середовищах при температурі від 4 до 533 К. При цьому верхня межа температури визначається не втратою стійкості до агресивних середовищ, а зниженням характеристик фізико-механічних властивостей [7].

Механічні властивості ПТФЕ значною мірою визначаються ступенем кристалічності, тобто вмістом кристалічної фази в структурі полімеру. Ступінь кристалічності залежить від швидкості охолодження при термообробці (спіканні) відпресованих заготовок в інтервалі температур (643–593) К. Максимальний вміст кристалічної фази спостерігається при мінімальній швидкості охолодження, коли створюються сприятливі умови для формування кристалітів. Більшість механічних властивостей ПТФЕ з ростом ступеня кристалічності погіршуються: межа міцності при розтягуванні знижується до 70 %, при вигині – до 100 разів, ударна міцність – в 15 разів. У той же час, зі збільшенням ступеня кристалічності в 5 разів, збільшуються модуль пружності при згині і на 100 % відносно подовження при розриві (при ступені кристалічності 85 %) [6].

Аналіз наведених закономірностей дозволяє зробити висновок про те, що для досягнення високих експлуатаційних характеристик полімеру в залежності від умов експлуатації слід прагнути до отримання виробів з певним ступенем кристалічності.

Триботехнічні властивості ПТФЕ і матеріалів на його основі розглянуті в [1, 3, 6–12]. Особливості хімічної будови макромолекул і надмолекулярної структури (НМС) в сукупності з фізико-хімічними властивостями визначають його унікальні триботехнічні властивості.

ПТФЕ володіє найбільш низьким коефіцієнтом тертя (0,01–0,04) в умовах тертя без мастильного матеріалу в порівнянні з іншими полімерами. Пояснюється це тим, що внаслідок особливої будови молекул цей матеріал має одну з найнижчих поверхневих енергій для всіх відомих твердих тіл. Низький рівень останньої та міжмолекулярної взаємодії визначає багато

властивостей полімеру і, в першу чергу, низькі рівні поверхневого натягу та змочуваності, адгезійну здатність і, як наслідок, хороші антифрикційні властивості.

Досліджено [3, 8], що при збільшенні швидкості ковзання на два порядки коефіцієнт тертя збільшується в 2–3 рази, при цьому інтенсивність зношування значно збільшується. Основними причинами цього недоліку є низька теплопровідність і невисокі механічні властивості. В умовах підвищених швидкостей ковзання без мастила в зоні тертя значно підвищується температура, ініціюючи зміни НМС, зниження міцності і руйнування (зношування) поверхневого шару матеріалу.

Зміна температури навколишнього середовища також суттєво впливає на антифрикційні властивості ПТФЕ. Зниження температури з 293 до 193 К призводить до збільшення коефіцієнта тертя приблизно в 2 рази [13], а з 300 до 5 К – приблизно в 1,5 рази [14].

Вплив низьких температур на коефіцієнт тертя фторопластів пояснюється пониженням рухливості молекулярних ланцюгів і надмолекулярних утворень, що значно ускладнює прояв орієнтаційного ефекту. Крім того, при сильному охолодженні збільшується адгезійна взаємодія, в якій можуть брати участь міцні міжатомні зв'язки молекулярних ланцюгів. Зменшення коефіцієнта тертя з підвищенням температури вигідно відрізняє ПТФЕ від інших полімерів, у яких при підвищенні температури значно збільшується і без того високий коефіцієнт тертя без мастила [10, 11].

Характер температурної залежності зносу ПТФЕ визначається істотним зниженням характеристик механічних властивостей полімеру при підвищенні температури і різким погіршенням тепловідведення із зони тертя внаслідок його низької теплопровідності [11].

Аналіз наведених даних дозволяє сформулювати наступні переваги використання ПТФЕ у порівнянні з іншими фторполімерами:

- для полімеру характерний один із найбільш широких температурних інтервалів його працездатності, обумовлений низькою температурою структурного склування (приблизно 150 K), найвищою максимальною робочою температурою (587 K) і температурою плавлення (600 K);

- відмітною особливістю полімеру є його висока хімічна стійкість, а температура розкладання досягає 688 K;

- полімер характеризується досить високою для фторполімерів динамічною та статичною жорсткістю при прийнятних для даного класу полімерів деяких інших механічних властивостях, таких як межа міцності при розтягу тощо;

- характеристики теплофізичних властивостей (теплоємність, температурний коефіцієнт лінійного розширення) не гірше, а окремі з них (наприклад, коефіцієнт теплопровідності) краще аналогічних характеристик інших фторполімерів;

- коефіцієнт тертя полімеру – найнижчий не тільки серед фторполімерів, але й інших полімерних матеріалів триботехнічного призначення.

Поряд з унікальними позитивними властивостями ПТФЕ має суттєві недоліки, що обмежують його застосування як триботехнічного матеріалу в чистому вигляді [1, 6–8]:

- висока повзучість матеріалу при розтягуванні під навантаженням всього 3 МПа при нормальних температурах;

- високий коефіцієнт теплового розширення при нормальних температурах, що аномально змінюється з температурою в області структурних фазових переходів (діапазон приблизно від 280 до 310 K);

- низька теплопровідність (в 10–50 разів менша, ніж у металів);

- низька зносостійкість при сухому терті, особливо при підвищених швидкостях ковзання.

Огляд робіт, присвячених дослідженню механізмів зношування термопластичних полімерів, в тому числі ПТФЕ, виконаний в роботі [15]. В огляді проаналізовані результати дослідження механізмів тертя та зношування металополімерних систем, вони представлені і в ряді інших робіт. Основні висновки, що випливають з цих робіт [6, 15–20]:

- при взаємодії полімерів з металами виявляються зміни в НМС, орієнтаційні ефекти, зшивання, деструкція, структурування, зміна сегментальної рухливості в поверхневих шарах; ці процеси призводять до формування на межі розділу так званого третього тіла з відмінними від вихідного полімеру властивостями і визначають механізм процесу тертя та зношування;

- передбачається, що на утворення адгезійних зв'язків впливає рухливість молекулярного ланцюга і його сегментів; сегментальна рухливість безпосередньо пов'язана з утворенням плівки фрикційного переносу, при цьому фрикційний перенос в ПТФЕ, на відміну від інших полімерів, спостерігається в широкому діапазоні температур, що пов'язується з великою рухливістю макроланцюгів в цьому полімері вже при низьких температурах;

- при аналізі експериментальних результатів фрикційної взаємодії полімерів, зокрема ПТФЕ, з металами, необхідне врахування здатності полімерів до утворення рідкокристалічних структур (РКС); вважається, що реалізація рідкокристалічного стану міжфазних шарів змащення є необхідною умовою досягнення низького граничного тертя;

- вважається, що механізм утворення РКС полімерів визначається, в основному, жорсткістю макроланцюгів, що надають стійкість паралельному порядку, і це положення повністю відноситься до ПТФЕ, підвищена жорсткість ланцюгів якого зумовлена ускладненням обертання навколо зв'язків уздовж ланцюга через стеричну взаємодію атомів фтору;

- текстура ланцюгів у ПТФЕ, як показують рентгенографічні дослідження, зберігається вище температури плавлення, що передбачає

знаходження в розплаві полімеру РКС; передбачувана область їх існування – від 600 до 633 К.

Виходячи з того, що структура полімерів – це взаємне розташування в просторі, внутрішня будова і характер взаємодії між поодинокими елементами, які створюють макроскопічне полімерне тіло, полімери типу ПТФЕ можна розглядати як двофазні системи (кристаліти, вмонтовані в аморфну фазу матриці) [21, 22].

Властивості ПТФЕ обумовлені, зокрема, будовою молекули. Атом фтору має більший ван-дер-ваальсовий радіус у порівнянні з воднем, тому заміна останнього на фтор у вуглець-вуглецевому ланцюзі призводить до поступового закручування ланцюга: плоска, повністю витягнута зигзагоподібна конформація (поліетилен) перетворюється в спіральну.

У розплаві ланцюги ПТФЕ недостатньо гнучкі і закручені для того, щоб відбулося їх переплутування та зчеплення. Молекулярні ланцюги в розплаві дуже мало змінюють спіральну форму і високу ступінь упорядкованості та не утворюють безладних клубків [23]. При кристалізації з розчину в повністю фторованому гасі та при повільному охолодженні розплаву ПТФЕ можна отримати сфероліти, хоча і не завершені [6].

Сформульовані три правила для складних макромолекулярних ансамблів [24]:

- структура композиту побудована за принципом дискретних рівнів або масштабів. Експерименти показують, що мінімальне число таких підрівнів не буває менше чотирьох;

- різні структурні рівні підтримуються в компактному вигляді завдяки специфічним взаємодіям між компонентами. Якою б не була природа зв'язків між елементами структури, потрібен достатній рівень адгезії, в тому числі і механічної природи, щоб забезпечити цілісність і працездатність всієї системи;

– ці сильно взаємодіючі один з одним підрівні організовані в композитній системі складної ієрархії так, щоб забезпечити широкий спектр функціональних потреб, які в ряді випадків мають бути адаптивними.

У зв'язку з вищезазначеним, виникає необхідність модифікування ПТФЕ з метою зменшення його теплового розширення, теплоємності, збільшення теплопровідності та отримання необхідних механічних і триботехнічних характеристик.

## **1.2 Особливості модифікування полімерів**

Модифікування полімерів – це спрямована зміна фізико-хімічних, механічних або хімічних властивостей полімерів [25, 26]:

– структурне – модифікування фізико-механічних властивостей без зміни хімічного складу полімеру і його молекулярної маси, тобто зміна НМС полімеру. До структурного модифікування ПТФЕ належать механічна активація, ударно-хвильова обробка, радіаційне опромінення, використання магнітних та електромагнітних полів тощо [27–31].

– здійснюване введенням в полімер речовин, здатних з ним взаємодіяти, в тому числі і високомолекулярних (пластифікація, стабілізація, наповнення). До останнього відноситься введення в ПТФЕ різних твердих компонентів [32, 33]; матричне модифікування активуючими добавками різного розміру, форми і властивостей [34, 35]; створення нанофазних матриць з істотно відмінними характеристиками [36].

– хімічне – вплив на полімер хімічних або фізичних агентів, що супроводжується зміною хімічного складу полімеру і (або) його молекулярної маси, а також введення на стадії синтезу невеликої кількості речовини, яка вступає з основним мономером в сополімеризацію або сополіконденсацію. Це, зокрема, синтез полімерних матриць різного складу і

будови [37, 38]; утворення сумішей поєднанням полімерів і олігомерів [39] тощо.

Слід зазначити, що промислова реалізація перерахованих технологій пов'язана з істотними енергетичними, матеріальними та трудовими витратами і вимагає менеджерського опрацювання у світлі тенденції «ціна – якість».

Доцільною в разі ПКМ на основі ПТФЕ представляється модифікування полімеру шляхом механічної активації, яка пов'язана з низькими енерго- та металоємністю обладнання, простотою та безпекою процесу [28–30], а також введення відповідних наповнювачів [40].

Залежно від часу впливу та імпульсу в процесі змішування за рахунок енергії пружного деформування в поверхневих шарах матеріалу виникають активні нерівноважні порушені стани, зумовлені коливанням атомів, електронним збудженням та іонізацією, деформуванням зв'язків і валентних кутів, а також процесами міграції структурних елементів і масопереносу [41]. Даний процес називається механоактивація матеріалу.

Розрізняють два випадки механічної активації: у першому – час механічного впливу і формування поля напружень та його релаксації більше часу хімічної реакції (такі процеси прийнято називати механохімічними); у другому, навпаки, час механічного впливу і формування поля напружень менше часу хімічної реакції, або взагалі ці процеси розділені в часі. В останньому випадку йдеться про механічну активацію [28, 42].

Механоактивація застосовується для зміни реакційної здатності твердих тіл, під якими розуміють прискорення або підвищення ефективності хімічних або фізичних процесів, і є найбільш важливою стадією механохімічних процесів [29]. Вважається, що при механічній активації, на відміну від механодеструкції і механосинтезу, механічні сили не ініціюють хімічні реакції, а тільки знижують енергію активації відповідно до витрат механічної енергії.



Процес механічної активації речовин супроводжують різноманітні явища. Зареєстровані наступні основні фізико-хімічні процеси: випромінювання електромагнітних хвиль, виділення теплоти, емісія електронів, реалізація пружних і пластичних деформацій, повільна релаксація деформацій та надлишкових напруг у твердих тілах. Це призводить до збереження речовиною композиту надлишкової енергії, зміни термодинамічних характеристик речовини, підвищення його реакційної здатності [29].

Подрібнення речовин проводять з метою отримання максимальної поверхні порошку при мінімальних витратах енергії, а активацію – з метою накопичення енергії у вигляді дефектів або інших змін у твердому речовині, які дозволяють знизити енергію активації його подальшого хімічного перетворення або поліпшити стеричні умови для протікання процесу (рис. 1.1) [41].



Рисунок 1.1 – Схема впливу різних факторів на процеси подрібнення (ліва частина) та активації (права частина) речовин

Механоактиваційні технології застосовуються при отриманні ПКМ на основі ПТФЕ [43–52], захисних полімерних покриттів інтерметалічних порошків [53], полімерно-металевих компонентів для твердого ракетного палива [54–56] тощо.

В роботі [43] встановлено, що після 5 хв. механоактивації ПТФЕ в планетарному млині АГО-2 його деформаційно-міцносні властивості підвищуються: міцність при розтягу на 18 %, при стиску – на 14 %, відносне подовження при розриві – на 40 % при збереженні триботехнічних показників.

Суміщення механоактивованого ПТФЕ і коксу призводить до підвищення зносостійкості ПКМ в 2,5 та 850 разів у порівнянні з промисловим аналогом та вихідним полімером відповідно. Введення структурно-активного наномодифікатору (шпінелі магнію) до композиту з коксом у кількості 0,5 мас. % призводить до підвищення зносостійкості в 4 рази, коефіцієнту тертя та еластичності – в 2 рази.

Наповнення ПТФЕ коксом і шпінеллю магнію призводить до трансформації його НМС. Основними елементами нової структури стають різноманітні за формою та розмірами надмолекулярні утворення, яких у ненаповненому стані не спостерігається. Відмічено появу пористих областей у композиті, що призводить до зменшення його ступені кристалічності.

За допомогою термогравіметричного аналізу та ІЧ-спектроскопії виявлено, що після механічної активації ПТФЕ в планетарному активаторі АГО-2U протягом 15 хв. спостерігається аморфізація його структури без розпаду внутрішньомолекулярних зв'язків [44]. Механічна активація не супроводжується значною зміною теплової стійкості полімеру, однак помітно збільшення швидкостей плавлення і піролізу, а також зниження значень ентальпії ендоефектів при нагріванні.

Досліджено, що композити на основі ПТФЕ з механоактивованими компонентами значно перевершують за показниками міцності та

зносостійкості матеріали аналогічного складу, отриманих за традиційною технологією [45–47]. Так, при обробці шаруватих силікатів 2 хв. збільшується зносостійкість ПКМ в (6–375) разів, деформаційно-міцносні характеристики – в 1,5 рази у порівнянні з властивостями вихідного матеріалу.

У роботі [48] застосовані три методи поліпшення сумісності ПТФЕ з шаруватими силікатами: попередня механічна активація наповнювачів в планетарному млині, обробка наповнювачів поверхнево-активними речовинами (ПАР), введення функціональної добавки. Встановлено, що сумісна механоактивація мінерального та полімерного наповнювачів протягом 2 хв. призводить до зниження швидкості масового зносу в 900 разів при покращенні деформаційно-міцносних характеристик ПКМ на (20–30) %. Поверхнева обробка ПАР сприяє наданню поверхні глини гідрофобного характеру і призводить до збільшення адгезії з полімерної матрицею. Показана ефективність використання функціональної добавки (наношпінелі магнію) для модифікування ПТФЕ, що дозволило значно підвищити зносостійкість матеріалу до 2500 разів.

Зносостійкість ПКМ на основі ПТФЕ, наповнених 2 мас. % активованих базальтових волокон (БВ) протягом 2 хв. в планетарному млині АГО-2, підвищується в 475 разів у порівнянні з ненаповненим ПТФЕ і в 5 разів у порівнянні з композитами, що містять неактивовані БВ [49, 50]. При цьому міцність при розтягу зростає на (15–38) %, а відносне подовження при розриві – на (20–95) % у порівнянні з композитами, що містять неактивовані БВ.

Вплив режимів механічної активації вуглецевого волокна (ВВ) на властивості ПТФЕ-композиту розглянуто в [51]. Встановлено, що максимальний рівень міцності та зносостійкості вуглепластику реалізується при активації ВВ у млині МРП-1М за такими режимами: термін подрібнення в інтервалі (15–20) хв., а швидкість обертання ножа (7000–9000) об/хв. З

урахуванням мінімальних енерговитрат рекомендовано наступний режим механічної активації волокнистого наповнювача: термін подрібнення – 15 хв., швидкість обертання ножа – 7000 об/хв., при цьому одержують фрагменти ВВ з довжиною (120–180) мкм.

Використання 20 мас. % механоактивованого ВВ у композитах на основі ПТФЕ сприяло збільшенню міцності при розтягу на (35–62,5) % і (8–24) %, при стиску – на (57–60) % і (14–22) %, модуля пружності при розтягу – в (1,7–2,2) і (1,4–1,5) рази, зносостійкості – в 2,5 рази і на (5–7) % при зменшенні відносного подовження на 46 % і 60 % порівняно з промисловими аналогами флубон і флувіс відповідно.

У роботі [52] показано, що використання активованого нанорозмірного коксу при вмісті 0,18 мас. % сприяє зменшенню інтенсивності зношування ПТФЕ до значення  $3 \cdot 10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/Н·м. У разі 20 мас. % наповнення ПТФЕ частинками  $\alpha$ -Al зносостійкість підвищується до рівня  $10^{-8}$  мм<sup>3</sup>/Н·м.

Отже, механоактиваційна технологія підготовки матричного ПТФЕ і наповнювачів має перспективу як ефективного технологічного прийому, що забезпечує створення композитів з прогнозованими характеристиками.

### 1.3 Антифрикційні властивості ПТФЕ-композитів

Позитивний ефект наповнення ПТФЕ для покращення триботехнічних характеристик обумовлений ослабленням міжмолекулярних зв'язків в полімері, формуванням оптимальної структури матеріалу, участю наповнювачів при терті в якості інгібіторів, підвищенням працездатності плівки фрикційного переносу [15, 40, 57].

В практиці триботехнічного матеріалознавства для ПТФЕ доступні багато потенційних наповнювачів. Використовують добавки неорганічної та органічної природи, що мають різну форму, розміри, концентрацію, стан

поверхні, характер розподілу їх в матриці [58, 59]. Широко застосовують як дисперсні, так і волокнисті наповнювачі з метою поліпшення експлуатаційних властивостей.

Вплив наповнювачів на властивості аморфно-кристалічних полімерних матеріалів визначається переважно двома факторами – впливом на структуроутворюючі процеси в полімерній матриці і, як наслідок, зміною її властивостей, а також механічних, теплофізичних та інших властивостей композитів за рахунок самих наповнювачів [59]. Важливу роль при цьому відіграє вміст наповнювача в композиті. При малих концентраціях його частинки проявляють себе, в основному, як штучні зародки кристалізації (ШЗК), а при великих – вони чинять на структуру і властивості полімеру складний вплив, приводячи до аморфізації полімеру, з утворенням безперервних структур з частинок наповнювача, зростанням числа дефектів у вигляді порожнеч тощо [60, 61].

Частинки високодисперсного наповнювача можуть бути центрами сферолітів, а також витіснятися при кристалізації в міжсферолітні неупорядковані області і розташовуватися, в основному, по межах розділу сферолітів, у місцях дефектів. Частинки низькодисперсних наповнювачів, розмір яких великий у порівнянні з діаметром ядра сферолітів, не можуть бути їх центрами – на зародкоутворення впливає поверхня самих частинок. Коли частинки наповнювача мають анізодіаметричну форму, в залежності від співвідношення між їх довжиною і розміром сферолітів, може утворюватися декілька морфологічних типів сферолітних структур – від парних сферолітних відростків до протяжних сферолітних ланцюгів. Високонаповнені полімери, що кристалізуються, мають розпушену сферолітну структуру і містять агрегати з частинок наповнювача.

Технологія переробки ПКМ та введення наповнювачів активно впливають на розміри і морфологію сферолітів у структурі ПТФЕ. Однак існує певна межа концентрації останніх, вище якої їх вплив на розміри

сферолітів незначний. Ступінь цього впливу залежить не тільки від природи, але і від розмірів та форми частинок.

Густина упаковки сферолітів в наповненому полімері більша, якщо наповнювач сприяє структуроутворенню [62]. Існує залежність властивостей від розмірів у випадку ідентичності процесів, а саме більший розмір сферолітів зменшує міцність і деформованість полімерів [24].

Зростання кристалічних утворень при великому числі центрів у присутності ШЗК і уповільнення лінійного росту кристалічних структур виявляється ефективним для висококристалічних полімерів.

Встановлено, що структура та її зміни на всіх рівнях молекулярної та надмолекулярної організації є визначальним чинником у механізмі фрикційної взаємодії полімерів і матеріалів на їх основі. Зміна структури в поверхневих шарах полімерного матеріалу при терті супроводжується переорієнтацією, аморфізацією, руйнуванням і рекомбінацією окремих молекул і структурних утворень. Зроблено висновок про перспективність застосування у вузлах тертя наповнених полімерних матеріалів, зокрема, на базі ПТФЕ [63].

Дослідженню механізмів впливу наповнювачів на триботехнічні властивості термопластів, присвячено невинуватно мало робіт. Серед них можна виділити комплексні дослідження [3, 6–8, 12–20, 64–68]. Методами рентгеноструктурного аналізу досліджено структурно-фазові перетворення в модифікованому ПТФЕ в залежності від часу, температури і контактного тиску в парі тертя. Вивчено вплив на триботехнічні властивості модифікованого ПТФЕ наповнювачів, температури, умов тертя.

Пошук оптимальної технології поєднання компонентів наповненої системи визначається конструкцією та призначенням вузла тертя. Одні і ті самі наповнювачі або їх з'єднання в тих чи інших об'ємах чинять різний вплив на антифрикційні властивості пар тертя в залежності від експлуатаційних умов та від матриці. Розробка рецептури, придатної для

використання в широкому діапазоні експлуатаційних умов, практично не представляється можливою – необхідний складний системний підхід. Тим не менш, результати досліджень показують, що для значного поліпшення антифрикційних характеристик полімерних композицій в цілому необхідно не менше 20 % наповнювача. Наповнення більше, ніж (30–40) % призводить до зменшення когезійної міцності композиції у зв'язку зі збільшенням питомої поверхні наповнювачів та зменшенням товщини міжфазного шару в наповненій системі [69].

Встановлені деякі особливості тертя та зношування композиційних матеріалів на основі ПТФЕ [70–74]. Для ненаповненого полімеру разом з термоокиснювальною деструкцією відбувається суттєва структурна перебудова, пов'язана з плавленням поверхневого шару з наступною його кристалізацією в момент видалення матеріалу із зони тертя. Внаслідок структурно-кінематичних особливостей молекули ПТФЕ крутильні коливання її сегментів можуть відбуватися узгоджено, супроводжуючись розкручуванням ланцюгів або зміною напрямів спіралей [75]. Такі конформаційні перебудови пов'язані з інтенсивним обертанням навколо поздовжніх осей, значними видовженнями і трансляційними зміщеннями молекулярних ланцюгів. Запропонована конформаційно-рухлива модель поверхні тертя ПТФЕ і поворотно-ізомерний механізм міжламельного ковзання, які пояснюють малу адгезію та антифрикційні властивості, а також їх анізотропію у фторполімерах.

Введення в ПТФЕ-матрицю наповнювача, як правило, збільшує генерацію теплової енергії в зоні тертя. Процес зношування цього полімеру та його композитів під час тертя по металічних суміжних поверхнях визначається макроциклами «теплове розширення – знос» теплонавантаженого приповерхневого шару, які періодично повторюються [76].

В роботі [77] досліджено вплив наповнювачів різної хімічної природи (бронза, скловолокно, ВВ, вуглець, графіт, полімер) на триботехнічні

властивості ПТФЕ при температурі навколишнього середовища і при високій температурі. Результати показали, що зносостійкість всіх композитів була значно вище, ніж у чистого ПТФЕ. Композити, наповнені графітом або полімером, показали більш низький коефіцієнт тертя і помірну стійкість до зношування при температурі навколишнього середовища та при високій температурі.

Можна відзначити наступне:

- в поверхневих шарах ПКМ при терті відбуваються однакові фізико-хімічні процеси, незалежно від складу наповнювачів;
- полімерна матриця композиту при терті аморфізується внаслідок руйнування кристалічних областей, розриву ланок молекулярного ланцюга в аморфній фазі;
- в плівці переносу, яка утворюється на металевому контртілі, спостерігається текстура як кристалічних, так і аморфних ділянок матриці ПТФЕ; при великому вмісті волокнистого наповнювача матриця ПТФЕ на плівці переносу знаходиться практично в аморфному стані;
- введення наповнювачів у всіх випадках призводить до погіршення антифрикційних властивостей модифікованого ПТФЕ (коефіцієнт тертя збільшується в (1,5–2,0) рази), в той же час значно збільшується зносостійкість (для деяких матеріалів до 2000 разів).

На основі спільного структурного і термодинамічного аналізів механізму формування плівки фрикційного переносу та фізико-хімічних процесів утворення дисипативних трибоструктур в результаті фрикційного взаємодії наповненого ПТФЕ з металевим контртілом запропонована фізична модель механізму тертя і зношування та термодинамічна модель металополімерної трибосистеми [3, 15]. Принципи і положення, що лежать в основі цих моделей, дозволили сформулювати основні технічні вимоги до складу, структури і властивостей композиційних матеріалів та технології їх



одержання. Зокрема, введення наповнювачів у матрицю полімеру має сприяти досягненню:

- максимально високих міцності і жорсткості та мінімального зниження цих параметрів при підвищенні температури;
- максимально високої теплопровідності і максимальної зміни теплоємності;
- мінімальної сили (коефіцієнта) тертя;
- здатності полімерної матриці до утворення більш впорядкованої шаруватої (орієнтованої) структури типу РКС з аморфної фази.

Міцність адгезійного зв'язку полімеру і наповнювача, тобто енергія взаємодії на межі розділу фаз, визначає характеристики міцності композиту. Потрібно прагнути до підвищеної взаємодії на міжфазній межі полімеру і наповнювача [30, 78–80].

### **1.3.1 Дисперсні наповнювачі фторполімерів**

Найбільш розповсюдженим видом наповнювачів для ПКМ є дисперсні наповнювачі різної хімічної природи. Основними їх характеристиками є форма частинок, розмір і розподіл частинок по розмірам, питома поверхня, пористість частинок, щільність, об'ємна частка [60].

За хімічною природою дисперсні наповнювачі можна класифікувати на [81, 82]:

- органічні природні (кокс, частинки бурого й кам'яного вугілля, волокна бавовни тощо);
- органічні синтетичні та штучні (віск, ПТФЕ, сфери поліпропіленові, полістирольні, лігнін, парафін тощо);
- неорганічні природні (каолін, графіт, цеоліт, слюда, глини, шунгіт тощо);

– неорганічні синтетичні та штучні (сажа, кераміки, оксиди металів і неметалів, основи, солі, порошки металічні, скло тощо).

В залежності від природи дисперсного наповнювача оптимальний вміст його різний [32, 58, 59, 81–83]. Зазвичай використовують (10–50) мас. % наповнення. Впливають на властивості ПКМ розміри і форма частинок наповнювача. Однозначно говорити про оптимальну концентрацію наповнювача без урахування його дисперсності не має сенсу [40, 57–59, 78].

Малий об'ємний вміст наповнювачів (3–10 %) забезпечує матеріалу високу міцність при розтягу і відносно подовження при розриві, але знижений опір до зносу. При середньому об'ємному вмісті наповнювачів (10–20 %) одержують матеріали для експлуатації при невисоких навантаженнях і швидкостях ковзання. Високий об'ємний вміст наповнювачів (20–35 %) забезпечує найбільшій зносостійкість, стійкість до деформації під навантаженням, але може призвести до зниження експлуатаційних властивостей [33, 79].

Основні вимоги, яким дисперсний наповнювач повинен відповідати, полягають у можливості витримувати температуру спікання ПТФЕ (633–653) К, не знижувати експлуатаційні властивості ПТФЕ, володіти високою хімічною і атмосферною стійкістю, доброю теплопровідністю та електроізоляційними властивостями [7, 82].

Наповнювачі в залежності від хімічної природи по-різному впливають на структуру, фізико-механічні та антифрикційні властивості полімерної композиції. Наприклад, найбільшою зносостійкістю відрізняються ПТФЕ-композити, наповнені колоїдним графітом, меленим коксом, дисульфідом молібдену, нітридом бору, найменшою – сірчанокислим барієм, тальком тощо. Коефіцієнт тертя наповнених композицій істотно відрізняється при введенні графіту, дисульфиду молібдену та ін., використовуваних як тверді мастила [84].

Металеві порошки, графіт, кокс тощо підвищують теплопровідність композиції, що сприятливо позначається на експлуатаційних характеристиках вузлів тертя. Виявлено, що мінімальний знос при сухому терті ПТФЕ-композиту спостерігається при (20–30) мас. % вмісті більшості дисперсних наповнювачів [85]. ПТФЕ з додаванням 20 мас. % коксу у порівнянні з ненаповненим має в 600 разів більшу зносостійкість і на третину більшу жорсткість [7].

Введення у ПТФЕ таких наповнювачів, як бронза, коксове борошно, карбід титану, силіциди металів дозволяє в (200–1000) разів зменшити знос ущільнювального вузла, збільшити теплопровідність в 2 рази, міцність при стиску і твердість – в (5–10) разів [84–86].

В роботі [87] проведено систематичне дослідження впливу різних наповнювачів (скло, граніт, графіт, гранат, сурма трисульфід, глинозем, вуглець, мармур, слюда, пісок, фарфор, бронза, текстоліт-25, каолін і воластоніт) при їх вмісті (5–50) мас. % на електричну міцність вихідного ПТФЕ. Встановлено, що найвище значення його діелектричної міцності зафіксовано при введенні 5 мас. % мармуру, найнижче – 20 мас. % графіту.

Показано, що введення невеликої кількості (0,5 мас. %) діоксиду кремнію призводить до якісних і кількісних змін у НМС ПТФЕ – формуються оптимальні за розміром та вмістом сфероліти. При цьому реалізується максимальна зносостійкість композиту при поєднанні високих міцносних характеристик з низьким коефіцієнтом тертя та помірною абразивністю [88].

Застосування ультрадисперсних і нанорозмірних наповнювачів, які володіють високою енергонасиченістю, підвищеною структурною і хімічною активністю, є найбільш перспективним сучасним напрямком отримання композитів, що відрізняються якісно новими властивостями [34, 35, 89, 90]. Основними методами одержання такого роду наповнювачів є технології плазмохімічного, детонаційного і механохімічного синтезу [91, 92]. Їх

використання забезпечує максимальне структурування полімерної матриці на різних рівнях структурної організації та отримання матеріалів з унікальними механічними, електричними, оптичними та іншими властивостями, часто недосяжними для традиційних композитів [93].

Комплексні дослідження впливу ультрадисперсних вуглецевих наповнювачів на структуру та властивості ПТФЕ проведені в [64, 94]. Зокрема, встановлено, що частинки скритокристалічного графіту (СКГ) з питомою поверхнею (55–70) м<sup>2</sup>/г розташовуються переважно в аморфних областях матриці ПТФЕ. При концентраціях наповнювача менше 10 мас. % формується гетерогенна аморфно-кристалічна структура полімеру, ступінь кристалічності і міжшарова відстань в аморфній фазі якої зменшуються зі збільшенням вмісту СКГ. В області концентрацій (10–25) мас. % в композитах формується чотирьохфазна структурна організація: двофазна аморфно-кристалічна матриця, окрема фаза графіту та міжфазний шар. У міру збільшення вмісту ультрадисперсного наповнювача від 10 до 20 мас. % ступінь кристалічності матриці не змінюється, а середня міжшарова відстань коливається в межах 1,55–1,57 нм. При вмісті графіту більше 20 мас. % ступінь кристалічності зростає за рахунок формування двох кристалічних фаз: ПТФЕ та СКГ.

Використання ультрадисперсного ПТФЕ (УПТФЕ), отриманого методом термогазодинамічного синтезу, досліджено в [95–97]. Встановлено, що завдяки особливостям будови зазначений наповнювач є перспективним для фторполімерів, а саме:

- наявності в складі одиничних частинок численних полімерних і олігомерних фракцій з різною температурою плавлення та сублімації, а також поодиноких частинок фрагментів лускатого, сферичного та волокноподібного габітусу, з'єднаних олігомерними фракціями;

- можливості одиничних частинок формувати кластерні структури з відносно невеликою міцністю;

– здатності кластерних структур до деформуванню з утворенням тонких нанофазних плівок олігомерного складу з включенням полімерних фрагментів;

– близькості елементної і молекулярної будови з вихідним ПТФЕ.

В роботі [97] невеликі добавки УПТФЕ (до 1 мас. %) вводили в ПКМ на основі ПТФЕ марки Ф-4ПН (флувіс). Виявлено підвищення міцності при розриві в 2,1 рази при незмінній інтенсивності зношування. Підвищення механічних характеристик пов'язують зі зменшенням дефектності заготовки, а сталість зносостійкості – невеликою об'ємною долею наповнювача в композиті.

Таким чином, визначилася тенденція реалізовувати трибологічні властивості полімерів, природно їм властиві, направлено модифікуючи їх НМС. Зручним засобом вирішення цієї проблеми представляються як традиційні дисперсні, так і ультрадисперсні наповнювачі.

### 1.3.2 Волокнисті наповнювачі для полімерів

Волокнисті наповнювачі займають друге місце після дисперсних за обсягом використання. Вони застосовуються у вигляді ниток, джгутів, ровінгів при створенні конструкційних, високоміцних і високомодульних полімерних композитів [98, 99].

Волокнисті наповнювачі отримують з металів (сталь, Fe, W, Ti, Mo), кварцу, базальту, кераміки, полімерів. Найбільш поширені скляні, вуглецеві, базальтові, борні, полімерні волокна діаметром (5–100) мкм, круглого і профільного перетинів [100]. Ефективність застосування волокон в полімері зростає із збільшенням їх довжини. Існує поняття критичної довжини волокна  $l_{кр}$ , до якої напруга, що сприймається власне волокном в полімері, зростає і при  $l = l_{кр}$  стає рівною міцності волокна ( $\sigma_p$ ) [61].

ВВ є перспективними наповнювачами в технології композитних матеріалів [43, 45, 51, 65–67]. Вони застосовуються для виготовлення різних типів армуючих наповнювачів – від низькомодульних і низькоміцних матів до безперервних волокон, що володіють високим модулем пружності та великою міцністю при розтягу [101].

Для отримання вуглецевих ниток використовують різні типи вихідних волокон – бавовна, поліакрилонітрил (ПАН), віскоза, полівініліденхлорид (саран), ароматичні поліаміди, полібензimidазол, поліоксадіазол, поліфенілен, лігнін, зшитий поліетилен, кам'яновугільні і нафтові пеки, а також карбонізовані залишки ПВХ [58]. Основні типи на основі ПАН-волокна зазвичай поділяють на три класи – високомодульні, високоміцні і волокна типу А або ІІІ [102]. Діаметр волокон зазвичай становить (7,5–8) мкм.

Введення в якості наповнювача ВВ викликає зміну мікрODEфектів композиту, що пов'язано зі збільшенням кристалічності полімерної матриці при збільшенні об'ємного вмісту наповнювача. Присутність в ПТФЕ-матриці останнього та його модифікація змінює фазовий склад, параметри НМС і формування міжфазового шару полімеру. Зменшується ступінь деформації поверхневого шару і розширюється ділянка пружної та пружно-пластичної деформації при фрикційному контакті з металевим контртілом [76]. Відбувається утворення переносної плівки композиту, що зменшує інтенсивність зношування на суміжній поверхні [103]. Використанням модифікованих ВВ з високою поверхневою енергією можна збільшити енергію адгезійної взаємодії між полімером та наповнювачем, а отже, і адгезійну міцність та працездатність плівок фрикційного переносу [104–106].

В роботах [96, 97] проведено комплексне дослідження властивостей поверхнево модифікованого ВВ частинками УПТФЕ в залежності від способів його отримання: натиранням вуглецевої стрічки порошком УПТФЕ (ротапінтний метод); трибостатичним напиленням наповнювача; трибостатичним напиленням на вуглецеву стрічку з наступною термічною

фіксацією; додаванням олігомеру до ВВ після першої стадії подрібнення. Проведені дослідження показали, що перший, другий і четвертий способи модифікування ВВ не забезпечують бажаних результатів. Причиною негативного ефекту є досить велика кількість втрат наповнювача в ході переробки, а також відсутність міцного адгезійного зв'язку між частинками УПТФЕ і фрагментами волокон.

Композити на основі полімерної матриці і ВВ мають порівняно високу теплопровідність уздовж волокна і низьку – в поперечному напрямку. При достатньо великому вмісті волокон теплопровідність карбопластиків уздовж напрямку волокон порівняна з теплопровідністю сталі. У поєднанні з високою теплопровідністю, що полегшує дисипацію тепла, яке виділяється при терті, ці властивості дозволяють використовувати карбопластики у виробництві самозмащуваних підшипників з низькою швидкістю зносу [107]. Слід зазначити, що коефіцієнт тертя сталі по карбопластику менший, ніж сталі по сталі зі змазкою.

Встановлено, що ефективність ПТФЕ-композитів на основі дисперсних наповнювачів зростає при введенні (2–7) мас. % ВВ. Зокрема, фізико-механічні властивості композиту, наповненого 5 мас. % ВВ і 15 мас. % коксу, в 1,3 рази, а зносостійкість – в (2–4) рази вище у порівнянні з матеріалом, що містить (15–20) мас. % коксу [99–101].

Отже, композити на основі ВВ можуть бути незамінними для використання в якості ущільнюючих елементів енергетичних машин та обладнання самозмащувальних підшипників, сальників, а також вкладишів опорних підшипників.

Перспективність використання ВВ показана в [100, 108–110]. Встановлено, що при наповненні ПТФЕ ультратонким ВВ (УБВ) більше 5 мас. % спостерігається погіршення властивостей композиту [110]. Частинки УБВ є центрами кристалізації композиту. Збільшення кількості наповнювача прискорює процес кристалізації, що спричиняє формування більш дефектної

структури. Цей негативний процес є причиною створення додаткових внутрішніх механічних напруг. Внаслідок цього погіршуються експлуатаційні властивості, в першу чергу, механічні. Зроблено висновок, що за традиційною технологією неможливо здійснити ефективне наповнення ПТФЕ за допомогою УБВ при вмісті останнього більше 5 мас. %. Збільшення кількості наповнювача при збереженні характеристик композиту вимагає деякої модернізації, в першу чергу, технології підготовки і змішування компонентів. Ефективність застосування механоактивованих БВ описана в [49, 50, 111].

#### **1.4 Загальна технологія одержання ПКМ на основі ПТФЕ**

Технологія одержання наповнених полімерів, в першу чергу, процес змішування вихідних компонентів, визначає кінцеву макро- та мікроструктуру композитних матеріалів, їх фізико-механічні та триботехнічні характеристики [97].

У даний час промисловий процес одержання фторопластового композиту, в основному, складається з таких ланок технологічного ланцюжка операцій [112] (рис. 1.2).

При практичному застосуванні досягти оптимальних режимів роботи технологічного обладнання при одержанні ПТФЕ-композитів не завжди надається можливим. Вихід із цього становища представляється в максимальній інтенсифікації кожного з етапів технологічного процесу. Структурні ланки цього ланцюжка можуть доповнюватися новими елементами (процесами) або навпаки, деякі складові ланок можуть виключатися з технологічного процесу за непотрібністю.



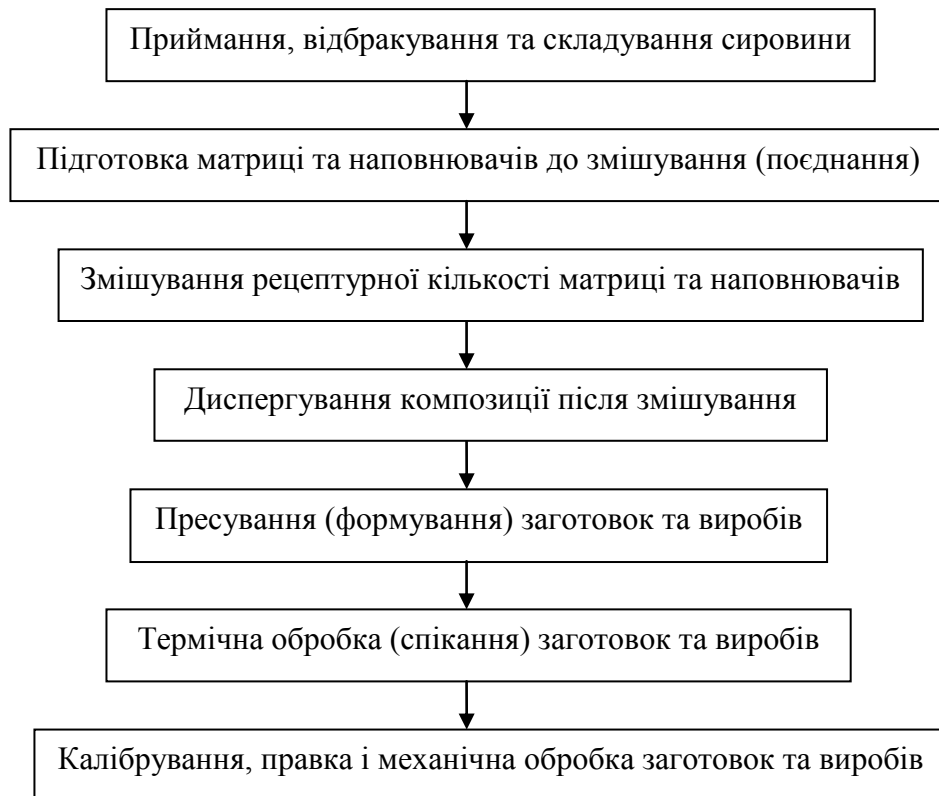


Рисунок 1.2 – Схема промислового процесу одержання ПТФЕ-композиту

Очевидно, що тільки системний підхід [113] до технології одержання полімерних композитних матеріалів на основі ПТФЕ обіцяє створення ефективних технологічних процесів, апаратурно оформлених відповідним устаткуванням, як того вимагає розвиток сучасної промисловості і технології полімерних композитних матеріалів

### **Висновки, мета і задачі дослідження**

1. Все більш широке застосування в якості нових конструкційних матеріалів, в тому числі спеціального призначення, в даний час знаходять композити на основі аморфно-кристалічних лінійних полімерів, таких як ПТФЕ. Він має унікальні антифрикційні властивості, високу хімічну інертність, термо- і холодостійкість. Перевагою цих матеріалів є вищі значення їх механічних властивостей у порівнянні з аморфними полімерами. Однак низька зносостійкість і недостатні механічні властивості обмежують

можливості його застосування в ненаповненому вигляді. Для ПТФЕ існує можливість ефективного цілеспрямованого регулювання експлуатаційних характеристик шляхом наповнення та структурного модифікування за допомогою механічної активації.

2. З проведеного аналізу даних випливає, що недостатньо вивчений процес механічної активації матричного ПТФЕ, а дані відносно впливу її режимів на структуру та властивості останнього – відсутні взагалі. Обмеженням також представляється об'єм досліджень з комплексного вивчення впливу механічної активації наповнювачів різної хімічної природи на структуру і властивості ПКМ на основі механоактивованого ПТФЕ. Хоча накопичені досить значні відомості про структуру і властивості ПТФЕ-композитів, наповнених механоактивованими мінеральними наповнювачами (цеоліти, вермикуліт, серпентиніт, каолініт тощо), стосовно інших наповнювачів (ВВ, графіт, кокс тощо) уваги приділено недостатньо.

3. Результати виконаних досліджень показують, що модифікування ПТФЕ шляхом наповнення призводить до змін у характері і морфології його НМС, а це є однією з основних причин трансформації властивостей полімеру. Покращення триботехнічних характеристик композиту обумовлено ослабленням міжмолекулярних зв'язків в полімері, формуванням оптимальної структури матеріалу, участю наповнювачів при терті в якості інгібіторів і підвищенням працездатності плівки фрикційного переносу.

4. Найбільш інтенсивно вивчаються ПКМ, армовані ВВ, а в останні роки перспективними виявилися БВ. Механічною активацією волокон можна збільшити енергію адгезійної взаємодії між матрицею та наповнювачем, а отже, і адгезійну міцність та працездатність плівок фрикційного переносу композиту. Серед традиційних дисперсних наповнювачів найбільш ефективними є як тверді мастила і мінерального походження, а в останні роки – ультрадисперсні та нанорозмірні. Недостатня інформативність досліджень міжфазних явищ та структуроутворюючих процесів при

механічній активації та у присутності вищеназваних наповнювачів, а також впливу складу, структури і властивостей та технології виготовлення на триботехнічні характеристики матеріалів на основі ПТФЕ роблять їх актуальними об'єктами для подальших досліджень.

На основі проведеного аналітичного огляду інформаційних джерел сформульована мета роботи – створення композитів триботехнічного призначення з підвищеними експлуатаційними властивостями на основі механоактивованих ПТФЕ та наповнювачів різної хімічної природи.

У відповідності з поставленою метою вирішувалися такі основні задачі:

- провести інформаційний аналіз відомих теоретичних та експериментальних даних по модифікуванню ПТФЕ шляхом механічної активації і введення наповнювачів різної хімічної природи;
- дослідити надмолекулярну структуру, фізико-механічні та триботехнічні властивості матричного ПТФЕ в залежності від режимів механічної активації;
- оцінити вплив наповнювачів різної хімічної природи на структуру та властивості механоактивованих ПТФЕ-композитів;
- виконати комплексні дослідження структури та експлуатаційних властивостей ПТФЕ-композитів з бінарним наповнювачем у широкому діапазоні його концентрацій, температур і умов експлуатації;
- на основі встановлених факторів впливу механічної активації, вмісту і властивостей наповнювачів на експлуатаційні характеристики одержати антифрикційний матеріал на основі ПТФЕ з підвищеними фізико-механічними властивостями для роботи в умовах інтенсивного зношування;
- провести дослідно-промислову апробацію розроблених ПКМ і технологій одержання та розробити нормативно-технічну документацію для виробництва одержаних композитів.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Теоретичні посилання до вибору об'єктів дослідження

Розробка і створення машин нового покоління з високими техніко-економічними показниками, що відрізняються високою надійністю і довговічністю, тісно пов'язані з використанням нових конструкційних матеріалів, в тому числі полімерних. Сучасні ПКМ мають високий рівень фізико-механічних та експлуатаційних властивостей при інтенсивних умовах експлуатації.

Компресорні машини належать до найбільш поширених технічних пристроїв у всіх галузях промисловості [114]. Компресори поршневого типу всебічно застосовуються в багатьох областях техніки. Їх потужність вимірюється тисячами кіловат, тиски досягають значних значень. Поршневі компресори незамінні в хімічній, нафтохімічній, газовій і нафтовій промисловості, енергетиці, металургії та цілому ряді інших областей.

Широко затребувані спеціально розроблені (або модернізовані) компресори, які здійснюють компресію без масляного змащення і несприйнятливі до розчинників, що забезпечує необхідну якість кінцевого продукту та безпеку при стисненні багатьох агресивних і вибухонебезпечних газів. Ущільнення поршня і поршневих штоків таких компресорів здійснюється з використанням зносостійких композитів на основі ПТФЕ та ВВ як основного наповнювача [115–117].

Очевидно, що в забезпеченні надійної та довговічної роботи компресорів матеріали поршневих і направляючих кілець, а також сальникових ущільнень відіграють ключову роль.

Ефективність застосування поршневих кілець і сальникових ущільнень із сучасних ПТФЕ-композитів в поршневих компресорах полягає в

повній відмові від змазування у вузлах тертя, зменшенні коефіцієнта тертя і, як результат, витрати електроенергії, зменшенні технологічних витрат на осушку, очистку транспортованого газу, підвищенні чистоти кінцевого продукту, можливості застосування компресорної техніки в медичній і харчовій промисловості, спеціальних галузях. В таких умовах ПТФЕ ПКМ дуже часто визначають ресурс роботи і довговічність компресора.

Тому, розробка і вибір матеріалів для деталей вузлів тертя є найбільш відповідальним завданням сучасного компресоробудування [118].

Головна задача дисертаційної роботи полягає у розробці антифрикційного композитного матеріалу з високими фізико-механічними властивостями для роботи в умовах інтенсивного зношування. Основними критеріями, покладеними в розробку таких матеріалів, є можливість працювати без змащення, знижене зношування самої деталі і сполученої поверхні, стійкість проти хімічного впливу агресивних середовищ, надійна робота при низьких температурах.

В якості полімерної матриці, яка найбільш повно задовольняє вищезазначеним критеріям, вибрано ПТФЕ завдяки його унікальним властивостям. Він є незамінним матеріалом у компресорах, що повинні забезпечувати високу чистоту стискуваних газів і застосовуються в хімічній, харчовій, фармацевтичній та інших галузях промисловості [119].

Вибір наповнювачів для дослідження обґрунтований наступними міркуваннями.

Результати досліджень у галузі створення ПКМ на основі ПТФЕ переконливо довели ефективність застосування ВВ [10–12, 15–20, 32, 33, 66, 70, 71]. Встановлено, що його оптимальний вміст у ПТФЕ-композиті варіюється в широкому діапазоні (5–20) мас. % в залежності від марки наповнювача [3, 16, 43, 51]. Показана перспективність модифікування поверхні ВВ шляхом механічної активації [43, 51, 105, 106]. Отже, в якості основного волокнистого наповнювача для серії дослідів обрано ВВ.

Розвиток різних галузей промисловості вимагає створення високоефективних композитних матеріалів, в той же час сучасні економічні умови вимагають отримання композитів не тільки з високим комплексом характеристик, але і з досить низькою вартістю. На даний час застосування БВ в силу високої вартості ускладнює їх масове застосування в промисловості. Стрімко зріс інтерес до використання БВ, які отримують з недефіцитної та дешевої сировини [98, 100]. В роботах [108–110] показана перспективність використання БВ в якості армуючого наповнювача ПТФЕ, в тому числі і механоактивованого [49, 50, 111]. Тому, на основі результатів вищезазначених попередніх досліджень БВ обрані в якості другого волокнистого наповнювача для порівняння з ВВ.

З проведеного аналізу літературних джерел випливає, що перспективними для дисперсного наповнювання фторполімерів є тверді мастила [81–83]. До них відносяться графіт і кокс. Введення 15 мас. % графіту або 20 мас. % коксу суттєво підвищує зносостійкість чистого ПТФЕ (в 100 і 600 разів відповідно) [84–86]. Ця обставина, а також доступність і відносна дешевина останніх визначили їх вибір як дисперсних наповнювачів ПТФЕ. До того ж представляє інтерес дослідження механізмів, що зумовлюють специфіку взаємодії ПТФЕ-матриці з твердими мастилами при механічній активації компонентів.

Каолін є природною речовиною і відноситься до групи геосилікатів [96], які складають основу земної кори і мають практично необмежену сировинну базу. Перевагою використання цього наповнювача є значні промислові запаси на теренах України і відносна простота видобутку та доступна ціна, що робить його конкурентоспроможним [120]. До того ж його вплив на структуру і властивості ПТФЕ не вивчено взагалі, хоча інші мінеральні наповнювачі, в тому числі механоактивовані, доволі широко використовуються в антифрикційних ПКМ [35, 40, 46, 48, 52].

Окремий інтерес представляють дослідження впливу легуючої домішки УПТФЕ на структуру і властивості ПТФЕ-композитів. Суттєво відрізняючись за властивостями від промислового ПТФЕ, УПТФЕ володіє високою термодинамічною сумісністю з ним, в результаті чого забезпечується ефективна їх взаємодія [95–97]. Відзначені особливості дозволяють вважати його перспективним наповнювачем для композитів на основі ПТФЕ.

Таким чином, вибір об'єктів дослідження зумовлений необхідністю дослідження зміни НМС і властивостей ПТФЕ як класичного представника аморфно-кристалічних полімерів та матеріалу, який широко використовується в промисловості триботехнічного призначення, під впливом вищеназваних наповнювачів різної хімічної природи та механічної активації інгредієнтів.

## **2.2 Об'єкти дослідження**

### **2.2.1 Політетрафторетилен**

Зарубіжні аналоги: TEFLON 7, FLUON G 163, 190, ALGOFLON F, HOSTAFLON TF 1702, POLYFLON M 12, 14 [119].

Відповідно до ГОСТ 10007–80 ПТФЕ (фторопласт-4) випускається декількох марок залежно від властивостей і призначення: С – для виготовлення спеціальних виробів; П – для виготовлення електроізоляційної і конденсаторної плівок; ПН – для виготовлення електротехнічних виробів та інших виробів підвищеної надійності; О – для виготовлення виробів загального призначення і композицій; Т – для виготовлення товстостінних виробів і трубопроводів.

Виготовлення композицій здійснювалось з використанням промислового ПТФЕ марки О (ВО «Уральський хімічний завод» м. Перм,

Російська Федерація) (ГОСТ 10007–80). Основні показники матеріалу наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Основні показники промислового ПТФЕ марки О

| Параметр  | Показник |
|---|----------|
| Середній розмір частинок порошку, мкм                     | 50–500   |
| Густина, кг/м <sup>3</sup> , не більше                    | 2200     |
| Міцність при розриві незагартованого зразка, МПа          | 23       |
| Відносне подовження при розриві незагартованого зразка, % | 350      |
| Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)                     | 0,25     |
| Модуль пружності при розтягу, МПа                         | 410      |

### 2.2.2 Наповнювачі, склад: структура

**Вуглецеве волокно.** Використовували ВВ марки УТМ–8–1с (ТУ 48–20–17–77), виготовлене з гідратцелюлозної тканини і одержуване методом хімічної обробки у водному розчині антипіренів  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  та відпалі за температури  $723 \pm 20$  К в середовищі природного газу  $\text{CH}_4$ .

Матеріал виготовлений на АТЗТ «Московський електродний завод», (м. Москва, Російська Федерація). Його хімічний склад і властивості наведено в табл. 2.2 і 2.3.

Таблиця 2.2 – Елементний склад (мас. %) вуглетканини УТМ-8-1с

| С     | Н       | О       | В       | Р       | Зола  |
|-------|---------|---------|---------|---------|-------|
| 60–65 | 1,1–4,5 | 3,5–4,5 | 3,0–3,6 | 3,0–3,6 | 21–26 |

Таблиця 2.3 – Механічні властивості вуглецевої тканини УТМ-8-1с

| Густина, кг/м <sup>3</sup> | Розривна міцність по основі, Н/см | Розривна міцність по утку, Н/см | Міцність при розтягу, ГПа | Модуль пружності, ГПа | Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К) |
|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 1510                       | 70–235                            | 20–100                          | 0,52–0,60                 | 27–47                 | 0,08–0,12                             |



Діаметр фрагментів ВВ – (10–12) мкм.

Поверхневий шар ВВ характеризується мікронерівностями з розмірами, що не перевищують (0,1–0,2) мкм, утвореними при карбонізації та графітизації гідратцелюлозної тканини (рис. 2.1).

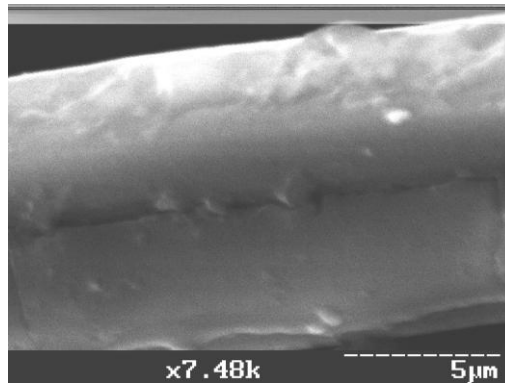


Рисунок 2.1 – Мікроструктура поверхні фрагменту ВВ (x7480)

Наявність таких поверхневих дефектів різної будови та геометричних розмірів дозволяє направлено використовувати технологічні прийоми, засновані на процесах деформування граничних шарів на поверхні наповнювача внаслідок їх заповнення частинками ПТФЕ [51].

**Базальтове волокно.** Сировиною для отримання ВВ слугує природний базальт [108]. За структурою та властивостями воно дуже близьке до скляного і технологія його отримання аналогічна.

Використовували базальтове надтонке волокно зі середнім діаметром 2 мкм виробництва компанії «Магма Індустрія» (м. Костопіль, Україна) (ДСТУ Б В.2.7–94–2000 (ГОСТ 4640–93)). Його хімічний склад і властивості наведено в табл. 2.4 і 2.5, мікроструктура – на рис. 2.2.

Таблиця 2.4 – Хімічний склад (мас. %) базальтових надтонких волокон

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | MgO  | MnO | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> |
|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-----|------|-----|-------------------|------------------|
| 51,56            | 15,49                          | 10,43 | 4,42                           | 8,5 | 5,22 | 0,2 | 2,1               | 2,08             |

Таблиця 2.5 – Властивості базальтових надтонких волокон

| Густина,<br>кг /м <sup>3</sup> | Модуль<br>пружності,<br>МПа | Температура<br>спікання<br>волокон, °С | Масова доля<br>вологи, %,<br>не більше | Коефіцієнт<br>теплопровідності,<br>Вт/(м·К) |
|--------------------------------|-----------------------------|--|--|---|
| 30–125                         | 910–1100                    | 1100                                   | 0,8                                    | 0,034–0,098                                 |

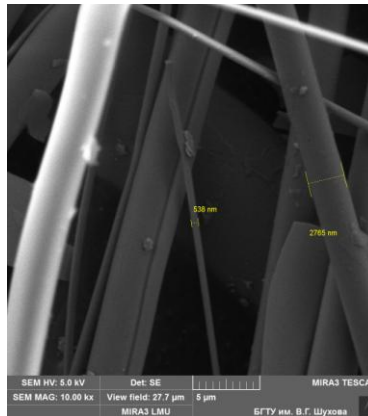


Рисунок 2.2 – Мікроструктура базальтового надтонкого волокна (x10000)

**Каолін.** Каоліни відносяться до природних неорганічних наповнювачів [82]. Їх частинки мають структуру лусочок і погано диспергуються в більшості полімерів. Через велику площу поверхні введення каоліну сприяє значному підвищенню в'язкості полімеру.

У відповідності із попередніми дослідженнями [121] в якості наповнювачів обрані каоліни марки КС-1 Глуховецького (Вінницька обл.) та Просянського (Дніпропетровська обл.) родовищ. Ці матеріали значно відрізняються по активності поверхні при близькому мінералогічному і хімічному складі (табл. 2.6, 2.7) [122].

Глуховецький та просянський каоліни марки КС-1 за вмістом (49,8–56,2) мас. % тонкодисперсних частинок фракцій менше 1 мкм відносяться до групи середньодисперсних, а за загальним вмістом (88,1–89,6) мас. % частинок фракцій менше 10 мкм – до високодисперсних.

Таблиця 2.6 – Мінералогічний склад каолінів марки КС-1

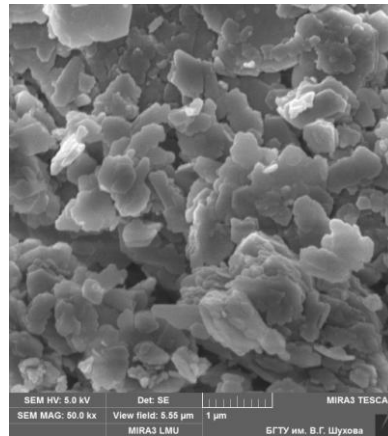
| Каолін       | Вміст породоутворюючих мінералів, мас. % |       |            |         |                   |       |
|--------------|--|-------|------------|---------|-------------------|-------|
|              | Каолініт                                 | Кварц | Гідрослюда | Кальцит | Гідроксиди заліза | Рутил |
| Присянський  | 83,3                                     | 4,5   | 4,5        | 2,7     | 0,9               | 0,6   |
| Глуховецький | 86,7                                     | 4,5   | 4,0        | 0,6     | 0,4               | 1,3   |

Таблиця 2.7 – Хімічний склад (мас. %) каолінів марки КС-1

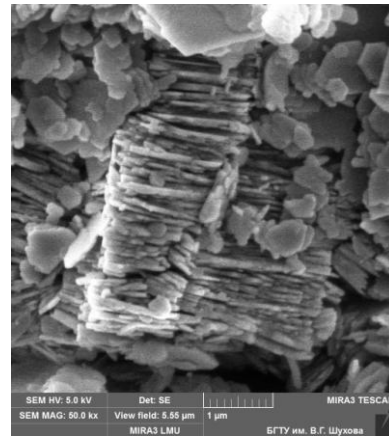
| Оксиди                         | Присянський | Глуховецький |
|--------------------------------|-------------|--------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 45,81       | 46,39        |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,72        | 1,14         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 39,24       | 34,83        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,13        | 0,97         |
| FeO                            | –           | 0,07         |
| MgO                            | 0,31        | 1,47         |
| CaO                            | 0,52        | 0,29         |
| Na <sub>2</sub> O              | –           | 0,10         |
| K <sub>2</sub> O               | –           | 0,15         |
| H <sub>2</sub> O               | 0,13        | 0,19         |
| В.П.П.                         | 13,50       | 13,31        |

Каолін Присянського родовища володіє більш розвиненою питомою поверхнею, а отже, і більш високим вмістом частинок дрібної фракції, ніж каолін Глуховецького родовища. Це обумовлює відмінність у фізико-хімічних і поверхневих властивостях матеріалів.

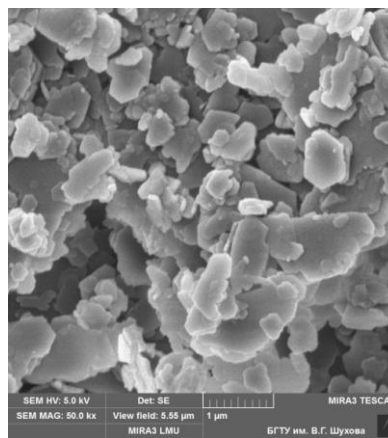
На рис. 2.3 представлена характерна морфологія дисперсних частинок різного елементного складу Глуховецького та присянського каолінів марки КС-1.



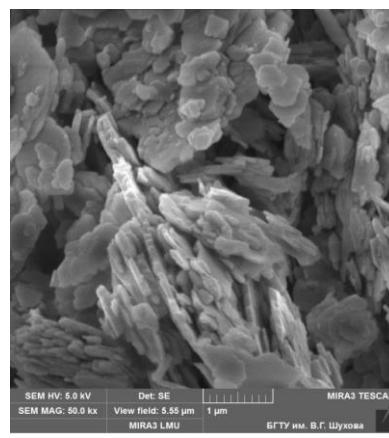
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.3 – Морфологічні особливості дисперсних частинок каолінів марки КС-1: а, б – Просянського; в, г – Глуховецького (х50000)

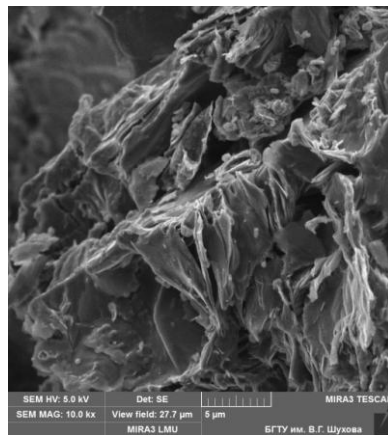
Передбачається, що завдяки наявності в каолінах частинок різних фракцій, можлива реалізація механізму багаторівневого модифікування, при якому збільшується частка кристалічних НМС в результаті зародкоутворення високомолекулярних частинок (до 100 нм) в матриці і формується гетерогенна структура композиту, зміцнена частинками розміром (10–200) мкм.

**Графіт.** Використовувався сухий колоїдно-графітовий препарат марки С-1 (ТУ 113–08–48–63–90) (ТОВ Укрспецмасла), який представляє собою вискодисперсний порошок. Його основні властивості наведені в табл. 2.8.

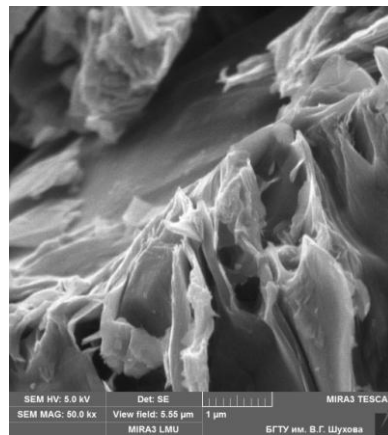
Таблиця 2.8 – Основні властивості графіту марки С-1

| Основний розмір частинок, мкм | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Масова частка золи, % | Міцність при стиску, МПа | Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К) |
|-------------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| 15–30                         | 1600                       | не більше 1,0         | 24,5–29,4                | 15,6                                  |

Частинки графіту мають шарувату структуру і неправильну форму з нерівною поверхнею, що ймовірно перешкоджає процесу структуроутворення на межі розділу фаз «полімер – наповнювач» (рис. 2.4).



x10000



x50000

Рисунок 2.4 – Морфологічні особливості дисперсних частинок графіту марки С-1

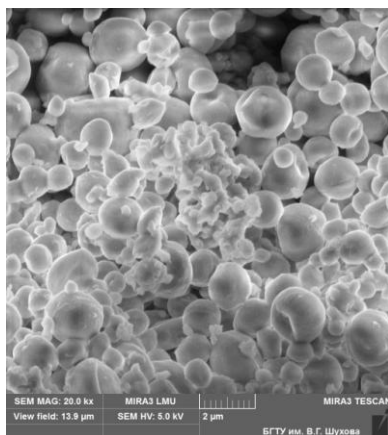
**Кокс.** Використовувався дрібнодисперсний кокс ливарний кам'яновугільний марки КЛ-1 (ТУ У 322–00190443–61–94) (ТОВ «ТД Вестпром»), який являє собою порошок чорного кольору. Основні властивості наведені в табл. 2.9.

Таблиця 2.9 – Основні властивості коксу марки КЛ-1

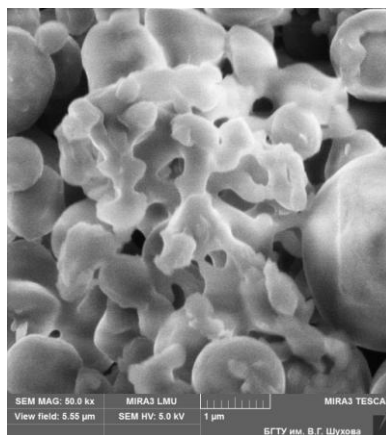
| Середній розмір частинок, мкм | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Міцність при стиску, МПа | Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К) |
|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| 10–50                         | 1730                       | 15–25                    | 0,7                                   |

**Ультрадисперсний ПТФЕ.** В якості легуючої домішки матриці використовували УПТФЕ марки «Форум» (ФторОРганічний Ультрадисперсний Матеріал) (товарний знак «ФОРУМ» № 140123).

Електронні дослідження показали, що порошок УПТФЕ має сферичні частинки двох типів з розмірами (0,2–0,7) і (1,5–3,0) мкм [123] (рис. 2.5).



x20000



x50000

Рисунок 2.5 – Мікроструктура УПТФЕ марки «Форум»

Зроблено припущення про багаторівневу картину морфологічної будови частинок УПТФЕ: на першому рівні представлені квазисферичні частинки розміром (1,5–10) нм, з яких на другому рівні утворюються досить міцні моночастинки, як правило, сферичної форми. На третьому рівні моночастинки об'єднуються в менш міцні конгломерати розміром (2–3) мкм. Асоціати розміром від 15 мкм, що утворюються з конгломератів, являють собою четвертий рівень організації частинок УПТФЕ [124].

## 2.2 Технологія отримання композиційних матеріалів

Порошок ПТФЕ готувався шляхом механічної активації в сухому стані у високообертovому млині МРП-1М при різних режимах роботи. Число обертів робочих органів млина варіювалося в інтервалі  $n = (5000–14000) \text{ хв}^{-1}$  протягом експериментально визначеного інтервалу часу ( $\tau = (3–8) \text{ хв.}$ ) [125].

Фрагменти БВ отримували з тканини УТМ-8-1с шляхом різання і подрібнення в молотковій дробарці КДУ-2,0 ( $3000 \text{ хв}^{-1}$ ) та млині МРП-1М ( $7000 \text{ хв}^{-1}$ ) до середнього розміру волокон (100–150) мкм.

БВ дробили у високообертовому млині МРП-1М при числі обертів робочих органів млина  $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$  протягом 5 хв. до середнього розміру волокон завдовжки (50–200) мкм.

Механічна активація усіх наповнювачів проводилася в сухому стані у високообертовому млині МРП-1М при числі обертів робочих органів млина  $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$  протягом 5 хв. для дисперсних наповнювачів і 9 хв. – для волокнистих [126].

Змішування інгредієнтів композиції, спираючись на досвід попередніх досліджень [51], проводилося за двохстадійною схемою: на першій стадії технологічного процесу готувалася «маткова суміш» із співвідношенням ПТФЕ : наповнювач = 1:1, яка піддавалася інтенсивній механічній активації в млині МРП-1М при числі обертів  $n=7000 \text{ хв}^{-1}$  протягом 5 хв. та потім змішувалася з рецептурною кількістю ПТФЕ (1:4).

Матеріали для випробувань отримували за технологією холодного пресування (тиск пресування  $P_{\text{пр}} = (50,0\text{--}70,0) \text{ МПа}$ ) з наступним вільним спіканням таблетованих заготовок на повітрі при  $(638 \pm 5) \text{ К}$  зі швидкістю нагріву – охолодження  $40 \text{ К/год}$ .

Після пресування і термообробки матеріал витримували при кімнатній температурі 15 діб, а потім впродовж 24 годин їх кондиціонували (ГОСТ 12423–66) при відносній вологості  $(65 \pm 2) \%$ .

## **2.3 Методи вивчення структури та властивостей композитів**

### **2.3.1 Визначення фізико-механічних та триботехнічних характеристик ПТФЕ ПКМ**

Методика дослідження властивостей композиту включала визначення густини  $\rho$  ( $\text{кг/м}^3$ ), міцності при розриві  $\sigma_{\text{рр}}$  (МПа), відносного подовження

при розриві  $\delta$  (%) та інтенсивності зношування  $I \cdot 10^{-6}$  (мм<sup>3</sup>/Н·м), як основних, необхідних даних про матеріал для конструкторів, технологів і експлуатаційників.

Показники міцності при розриві, відносного подовження при розриві та інтенсивності зношування вважали за основні, оскільки на них, в переважній більшості випадків, орієнтуються потенційні споживачі композитів триботехнічного призначення.

Інтенсивність зношування виробів з композиційного матеріалу є важливою характеристикою, що визначає термін служби деталей з ПКМ в металополімерних трибосполученнях.

Коефіцієнти тертя ненаповненого ПТФЕ і композицій на його основі по сталевому контртілу в нормальних умовах розрізняються несуттєво, тобто коефіцієнт тертя не є чутливою характеристикою наповнення (ПТФЕ покриває поверхню частинок наповнювача і після перших проходів з'являється плівка переносу незалежно від типу наповнювача, яка спільно з частинками зносу веде себе як гранична змазка) [90].

**Визначення густини.** При структурно-фазових дослідженнях ПКМ застосовують деякі методи, в основі яких лежить вимірювання структурно-чутливих характеристик. Вони дозволяють отримати додаткову інформацію про морфологічні особливості НМС композитів, а також стану матриці.

До них відноситься метод гідростатичного зважування, який дозволяє визначити інтегральну характеристику стану ПТФЕ-композитів – густину (ГОСТ 15139–69).

Суть методу полягає в порівнянні мас однакових об'ємів досліджуваної речовини і рідини відомої густини (дистильованої води), шляхом двократного зважування – спочатку на повітрі, а потім у воді. Точність вимірювання густини складає до 0,1 %. Зважування проводили при кімнатній температурі на вагах ВЛА–200–М з точністю до 2 мг.



**Визначення механічних характеристик.** Випробування на міцність і відносне подовження при розриві проводили на кільцевих зразках  $\varnothing 50 \times \varnothing 40$  та висотою 10 мм за допомогою жорстких напівдисків відповідно до ГОСТ 25.603–82 на розривній установці МР–05–1 при швидкості переміщення захватів 10 мм/хв і навантаженні 100 кГс.

Міцність при розриві ( $\sigma_{pp}$ ) в МПа обчислюють за формулою

$$\sigma_p = \frac{P}{2hh_1} = \frac{P}{2S},$$

де  $P$  – розривне зусилля, Н (кГс);

$h$  – радіальна товщина стінки кільцевого зразка, м (см);

$h_1$  – осьова висота кільцевого зразка, м (см);

$S$  – мінімальний перетин кільцевого зразка, м (см).

Відносне подовження ( $\delta$ ) в % обчислюють за формулою

$$\delta = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \%,$$

де  $\Delta l$  – зміна розрахункової довжини зразка в момент розриву, мм;

$l_0$  – початкова розрахункова довжина зразка, мм.

Похибка вимірювання навантаження складає не більше 1 % вимірюваної величини, визначення геометричних розмірів – не більше 0,05 мм.

За результат випробування приймають середнє арифметичне трьох значень, розбіжність між якими не повинна перевищувати допустиме розходження, рівне 15 % при визначенні міцності і 30 % при визначенні відносного подовження при розриві, від обчисленого середнього арифметичного значення.

**Визначення триботехнічних характеристик.** Дослідження інтенсивності зношування проводили на серійній машині тертя 2070 СМТ–1 за схемою «часткова вставка – вал» відповідно до ГОСТ 11629–75.

Контртіло являло собою ролик  $\varnothing 48$  мм із сталі 45 (HRC 45, Ra 0,72 мкм). Часткова вставка виготовлялася з досліджуваного матеріалу і являла собою сектор шириною 16 мм з кільця  $\varnothing 80$  на  $\varnothing 60$  мм і висотою 9 мм.

Припрацювання і випробування для кожного із зразків матеріалу проводилося по одному сліду. Величину зносу зразків визначали гравіметрично на аналітичних вагах з точністю до  $10^{-5}$  грам і перераховували на інтенсивність зношування за відомими методиками [127].

Інтенсивність зношування ( $I$ )  $\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$  розраховують за формулою:

$$I = \frac{V}{P \cdot S},$$

де  $V$  – об'єм зношеного матеріалу,  $\text{мм}^3$ ;

$P$  – нормальне навантаження, Н;

$S$  – шлях тертя, м.

При оцінці інтенсивності зношування ПКМ середньоквадратична похибка регламентувалася похибками вимірювання маси зразка, швидкості і тривалості тертя та не перевищувала 5 %.

Відносна лінійна швидкість і питоме навантаження пари тертя обрано відповідно до реальних пар тертя «поршневі кільця – циліндр» в компресорі 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251 (тиск  $P = 12$  МПа, лінійна швидкість 2,0 м/с).

Температуру в зоні контакту «ПКМ – сталеве контртіло» визначали інфрачервоним термометром (пірометром) професійним СЕМ DT-8867Н.

Шорсткість поверхонь досліджуваних композитів вимірювали відповідно до ГОСТ 2789–79 і ГОСТ 25142–82 за допомогою профілометра моделі 283. Цей пристрій вимірює шорсткість по параметру Ra в межах  $0,02 \div 100$  мкм з похибкою вимірювання  $\pm 16$  %. Радіус округлення щупа становить 10 мкм. Значення шорсткості контрольованих зразків визначалося як середнє трьох вимірів на базовій довжині 0,8 мм.

### 2.3.2 Дослідження фізико-хімічних властивостей ПКМ на основі ПТФЕ

Дослідження фізико-хімічної структури активованого ПТФЕ і композитів на його основі здійснювали методами електронної мікроскопії, диференціально-термічного (ДТА) і термогравіметричного (ТГА) аналізу, рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-спектроскопії.

**Електронно-мікроскопічні дослідження.** Вивчення НМС активованого порошку ПТФЕ, наповнювачів, ПТФЕ-композитів, структури композитів до та після тертя проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа високої роздільної здатності TESCAN MIRA 3 LMU.

**Диференціально-термічний (ДТА) і термогравіметричний (ТГА) аналіз.** Термографічні дослідження зразків ПТФЕ проводили на дериватографі «Thermoscan-2». Дослідження проводили у температурному діапазоні  $\Delta T = (298-873)$  К, використовуючи кварцові тиглі для зразків об'ємом  $V = 0,5 \text{ см}^3$ . Під час дослідження швидкість підйому температури становила  $v = (5-10)$  град./хв., при цьому як еталонну речовину використовували  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $m = 0,5$  г), наважка досліджуваного зразка становила  $m = 0,3$  г. Похибка визначення температури становила  $\Delta T = \pm 1$  К. Точність визначення теплових ефектів – 3 Дж/г. Точність визначення зміни маси зразка –  $\Delta m = 0,02$  г.

**Рентгеноструктурний аналіз.** Дослідження структури матеріалів виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07.

При дослідженні структурних параметрів матричного ПТФЕ використовувалося випромінювання  $\text{Cu K}\alpha$  (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування по Бреггу-Брентано  $\theta$ - $2\theta$  ( $2\theta$  – бреггівський кут). Значення струму і напруги на рентгенівській трубці складали 20 мА і 40 кВ. Зйомка зразків проводилася в режимі покрокової реєстрації (експозиція – 3 с), діапазон кутів  $2\theta$  від  $16^\circ$  до  $20^\circ$ .

Дослідження структур композитів проводилося в Со Ка випромінюванні (довжина хвилі 0,179 нм), фокусування по Бреггу-Брентано  $\theta$ - $2\theta$  ( $2\theta$  – бреггівський кут). Значення струму і напруги на рентгенівській трубці складала 20 мА і 40 кВ. Зйомка зразків проводилася в режимі неперервної реєстрації (швидкість 1 °/хв), діапазон кутів  $2\theta$  від 10° до 55°.

Експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет підтримки експерименту DifWin-1 для попередньої обробки. Попередня обробка полягала у згладжуванні спектра, видаленні фону, видаленні гало від аморфної складової і виділенні піків від кристалічної.

Розрахунок середніх розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР, кристаліти) проводився після віднімання з піку  $\text{Ca}_2$ -складової за формулою Шеррера [128]:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання Со Ка,

$\beta$  – фізичне уширення піку (отримано після віднімання інструментального уширення з експериментального).

Для оцінки ступеня кристалічності (DC, [128]) використовувався пакет для аналізу і відображення даних Origin (OriginLab, originlab.com). За допомогою даного пакету були обчислені сумарні площі аморфних гало і кристалічних піків без віднімання  $\text{Ca}_2$ -складової в разі останніх.

$$DC = \frac{S_{cryst}}{S_{cryst} + S_{amorph}}$$

де  $S_{cryst}$  – сумарна площа піків, які відносяться до кристалічної складової,  $S_{amorph}$  – сумарна площа аморфних гало.

**ІЧ-спектроскопія.** ІЧ-спектри ПТФЕ реєстрували на спектрофотометрі Specord 75-IR у діапазоні хвильових чисел (400–4000)  $\text{cm}^{-1}$ . В якості смуги порівняння використовували смугу поглинання  $\text{CF}_2$  груп ПТФЕ при 1206  $\text{cm}^{-1}$ . Відносна похибка визначення оптичної щільності в серії з трьох вимірювань склала ~20 %.

### 2.3.3 Статистична обробка експериментальних даних

Метою статистичної обробки даних є визначення з відомим ступенем надійності досліджуваних характеристик об'єкта дослідження на підставі випробування кінцевої кількості зразків. Статистичну обробку експериментальних даних здійснювали за ГОСТ 14359–69 стандартними методами математичної статистики [129], визначаючи значення вибіркового середньоквадратичного відхилення технологічних параметрів механічної активації і межі довірчих інтервалів за критерієм Стюдента для імовірності 0,95. Перевірку адекватності рівняння регресії виконували за критерієм Фішера. Відтворюваність результатів вимірювання проводилася за критерієм Кохрена. Для обробки даних використовували математичний пакет MathCAD 14.

Кількість паралельних випробувань у всіх експериментах становила не менше 3-5, у ряді випадків 10.

Для математичного опису процесу механічної активації у вигляді рівнянь регресії з подальшим аналізом [130] використовували метод Боксу-Уїлсона. Розрахункова частина виконана із застосуванням програмного забезпечення MathCAD 14.

### **РОЗДІЛ 3**

## **ВПЛИВ МЕХАНІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУ СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПТФЕ-МАТРИЦІ**

Ряд ПКМ на основі ПТФЕ, які промислово випускаються (флубон, флувіс тощо), не в повній мірі реалізують потенційні можливості композитів. Це не дозволяє забезпечити підвищені вимоги до експлуатаційного ресурсу виробів триботехнічного призначення в технологічному обладнанні та вузлах тертя техніки різного призначення. Аналіз сучасних технологій вуглецевоволокнистих композитів дозволив виявити найбільш перспективні напрями структурного модифікування композитів на стадії виготовлення матеріалу та його переробки у вироби. Засновані вони на забезпеченні оптимального рівня взаємодії на межі розділу фаз «матриця – наповнювач» за допомогою енергетичних впливів із застосуванням традиційної технологічної оснастки.

### **3.1 Дослідження впливу механічної активації на структуру ПТФЕ-матриці**

Характерною особливістю промислових марок ПТФЕ є їх виражена агломерація навіть при зберіганні порошку в тарі у звичайних складських приміщеннях. Це призводить до деформації досить міцних агрегатів, розпушування яких вимагає застосування спеціального технологічного устаткування. Агломерація наповнювача сприяє отриманню дефектної структури композиту внаслідок нерівномірного його розподілу в об'ємі матриці і утворення пор та раковин у сформованому матеріалі через наявність порожнин, заповнених повітрям.

Агломерація порошкоподібної матриці перешкоджає формуванню гомогенної структури композиту і реалізації контакту однакової

інтенсивності по всьому його об'ємі. Значною мірою цей ефект обумовлений характерною морфологією частинок ПТФЕ-матриці.

Несприятливі особливості будови і структури на різних рівнях організації, обумовлених умовами синтезу частинок ПТФЕ, не виключають і сприятливих можливостей їх використання для отримання композитних матеріалів заданої структури із застосуванням спеціальних технологічних впливів або компонентів.

Традиційні методи модифікування, ефективні для інших термопластичних матриць (поліамідів, поліолефінів, поліацеталей тощо), не забезпечують очікуваного ефекту для ПТФЕ через низький рівень міжмолекулярної взаємодії та відсутність в'язкотекучого стану [131]. Вони засновані на класичних підходах, розвинених для термопластичних матеріалів, що володіють характерними ознаками, а саме:

- здатністю утворювати НМС переважного типу при введенні дисперсних компонентів різного складу і будови;
- високі реологічні параметри, що забезпечують відносно просте формоутворення виробів і задовільне розтікання матриці по поверхні частинок наповнювача.

Для матричного ПТФЕ не властивий перехід при нагріванні аж до температури термодеструкції у в'язкотекучий стан, який в інших полімерних матрицях у значній мірі компенсує низький внесок адсорбційних і хемосорбційних взаємодій у формування структури граничного шару, близького за параметрами до матриці, внаслідок збільшення частки механічної адгезійної складової [78].

Високоеластичний стан ПТФЕ-матриці, навіть при високому тиску формування композиту, перешкоджає заповненню міжчасткового простору і обумовлює формування мікродефектів, що призводять до зниження параметрів міцності при розтягуванні та ударної в'язкості. Цей негативний фактор посилюється агломерацією як частинок ПТФЕ, так і частинок

наповнювача при змішуванні компонентів внаслідок дії електрофізичних факторів, в результаті чого в об'ємі матеріалу формуються області з підвищеним вмістом наповнювача, у структуру яких не проникає матричний полімер у вискоеластичному стані.

При модифікуванні матричного ПТФЕ невеликими кількостями активних дисперсних компонентів (оксидів металів, вуглецевих частинок, цеолітів тощо) [3, 12, 89], реалізується структурний парадокс, який полягає у формуванні НМС, що перешкоджає зношуванню і характеризується підвищеним опором деформації та низьким опором зсуву. Внаслідок цього з'являється структурне протиріччя, яке полягає у неможливості одночасної реалізації двох протилежних процесів – низького опору зрушенню орієнтованих в напрямку руху фрагментів матриці та схильності матриці до формування НМС сферолітного типу з достатньо високим опором зсуву внаслідок орієнтації макромолекул під кутом до площини ковзання. Усунення цього протиріччя методами структурного модифікування [3] неможливо внаслідок характерної будови макромолекули ПТФЕ. Тому ефект підвищення зносостійкості ПТФЕ-композитів, реалізований із застосуванням прийомів, розроблених для композитів на основі термопластичних матриць, невисокий.

Малі добавки (до 1–2 % мас.) наповнювачів, які володіють підвищеною активністю внаслідок спеціальних технологічних прийомів, не усувають структурного протиріччя, так як здатність навантаження виробів з таких композитів практично не змінюється, тому їх використання в трибосистемах з підвищеними навантажувально-швидкісними параметрами неефективне [131]. Таким чином, дисперсний наповнювач для термопластичних матриць типу поліолефінів, поліацеталей, поліамідів при аналогічному вмісті виконує функцію ефективного армуючого компонента, який обумовлює збільшення параметрів деформаційно-міцнісних і



триботехнічних характеристик, а в ПТФЕ-матриці призводить до реалізації негативних аспектів, що знижують параметри споживчих характеристик.

У зв'язку з цим при розробці складів та технології отримання ПКМ на основі ПТФЕ необхідний комплексний підхід, який враховує не тільки характерні особливості вихідної структури компонентів, але й її трансформування під дією технологічних та експлуатаційних факторів.

Одним з найбільш ефективних і маловитратних способів реалізації такого підходу до формування структури композитів на основі ПТФЕ є метод механічної активації (механічне легування) [28–30, 43–51, 132, 133].

Експериментальні режими механічної активації ПТФЕ-матриці представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Експериментальні режими механічної активації ПТФЕ

| № п/п | Експериментальний режим активації |  |
|-------|-----------------------------------|--|
|       | Час активації, хв.                | Частота обертів робочих органів млина, хв. <sup>-1</sup> |
| 1     | —                                 | —  |
| 2     | 5                                 | 5000   |
| 3     | 8                                 |  |
| 4     | 5                                 | 7000   |
| 5     | 8                                 |  |
| 6     | 3                                 | 9000   |
| 7     | 5                                 |  |
| 8     | 8                                 |  |

Будову порошкоподібного ПТФЕ до та після інтенсивної механічної активації вивчено сукупністю сучасних фізичних методів досліджень: електронної мікроскопії, диференціально-термічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГА) аналізу, рентгенівської дифрактометрії та ІЧ-спектроскопії [134–136].

Наявність частинок довільної форми з розмірами, що відрізняються на декілька порядків, характерна для промислового ПТФЕ (рис. 3.1, а).

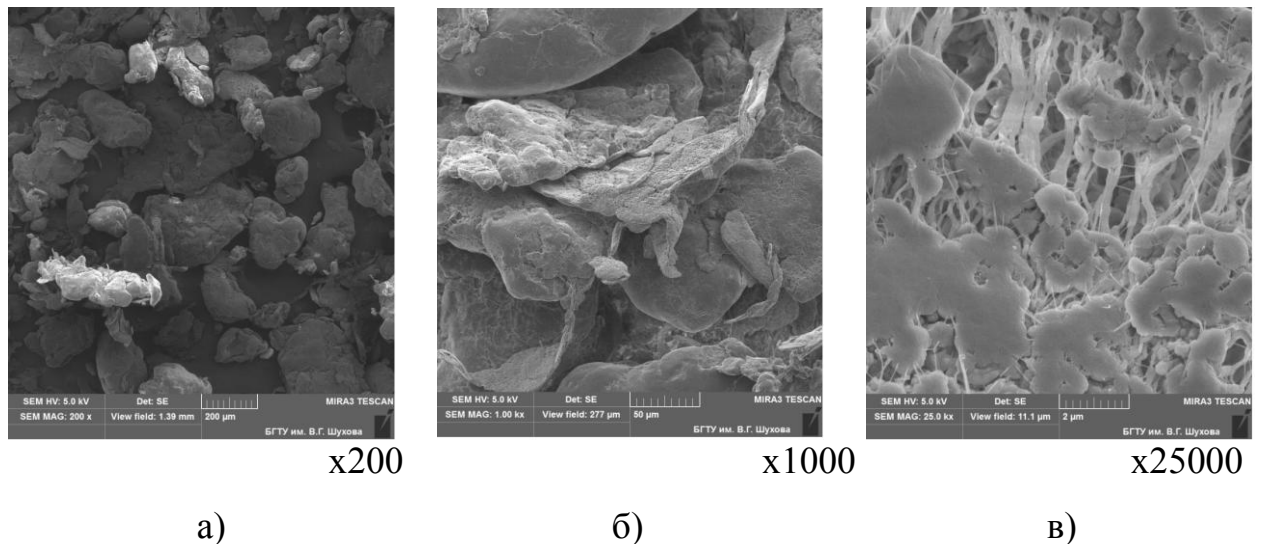


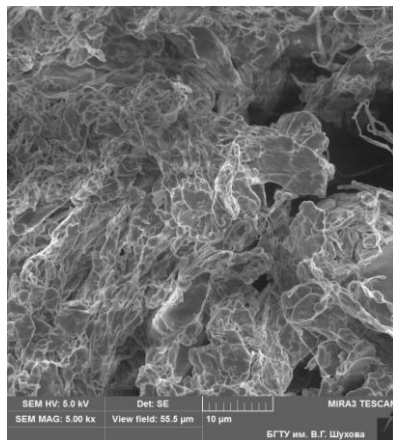
Рисунок 3.1 – Мікроструктура промислового ПТФЕ марки Ф-4

Великі частинки неправильної форми утворені переважно внаслідок агломерації дрібніших фракцій і формують кластерні структури зі статично невизначеною формою і розмірами (рис. 3.1, б). Частинка ПТФЕ утворена фрагментами довільної форми з вираженими структурними відмінностями. Це призводить до формування агрегатів, що мають фібрилярну будову з діаметром від декількох нанометрів до (300–500) нм (рис. 3.1, в). Такі агрегати здатні до зростання з подальшим утворенням структур неправильної форми, з'єднаних фібрилярними елементами.

Зазначені особливості вихідної структури ПТФЕ при дії технологічних факторів (інтенсивного перемішування) обумовлюють отримання високомолекулярного продукту, який представляє собою полідисперсну суміш з різною молекулярною масою, габітусом одиничних частинок і довільної масою, розміром та морфологією кластерних структур (рис. 3.2). Внаслідок цього промисловий ПТФЕ визначає технології формування напівфабрикатів і виробів із заданими параметрами деформаційно-міцнісних, триботехнічних та ін. характеристик.

В структурі ПТФЕ після механічної активації спостерігаються сочевицеподібні утворення у вигляді гранул з мікронними розмірами по площі і по товщині (рис. 3.2, а, б), ниткоподібні пасма волокон довжиною від 10 до 50 мкм і діаметром від 10 до 100 нм (рис. 3.2, в) та інші утворення

(«павутина», «морозні візерунки», «мереживні» і «гілкові» структури та ін.) (рис. 3.2, г–е), які відсутні в структурі неактивованого ПТФЕ (рис. 3.1).



x5000

а)



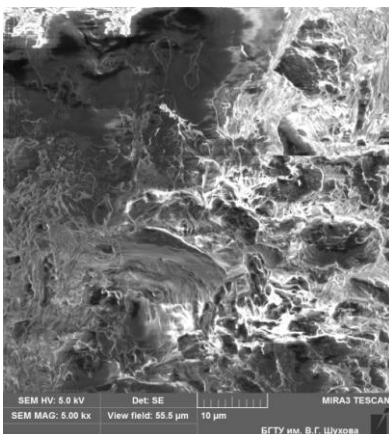
x25000

б)



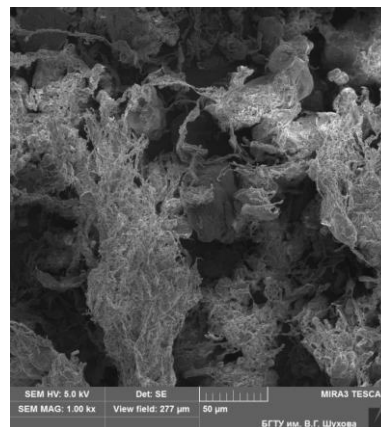
x50000

в)



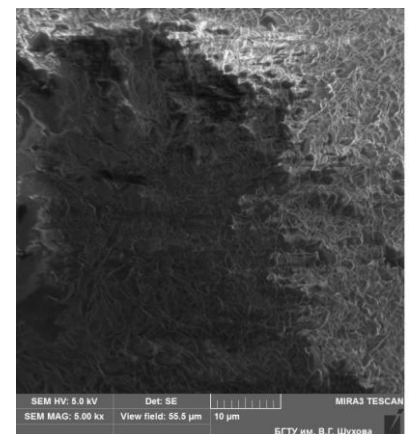
x5000

г)



x1000

д)



x5000

е)

Рисунок 3.2 – Мікроструктура ПТФЕ після механічної активації

З аналізу даних електронної мікроскопії випливає, що НМС ПТФЕ при механічній активації зазнає істотних змін — з ламелярної неупорядкованої переходить до вищої впорядкованої аж до сферолітної. Різниця в морфології частинок фракцій викликана тим, що продукти, отримані при різному енергетичному впливі, мають неоднозначні співвідношення молекулярних складових, а кожна з них зумовлена до побудови певних морфологічних утворень.

Наведені результати досліджень показують, що поділ на нано- і мікророзмірні об'єкти в разі фторполімерів умовний. В основному, перші є частинами, що формують мікрооб'єкти.

Термографічні дослідження показали, що для неактивованого ПТФЕ спостерігається стабільна втрата маси до температури 773 К (крива DTG). Інтенсивна втрата маси відбувається в температурному діапазоні (773–853) К, що вказує на початок деструкційних процесів (рис. 3.3).

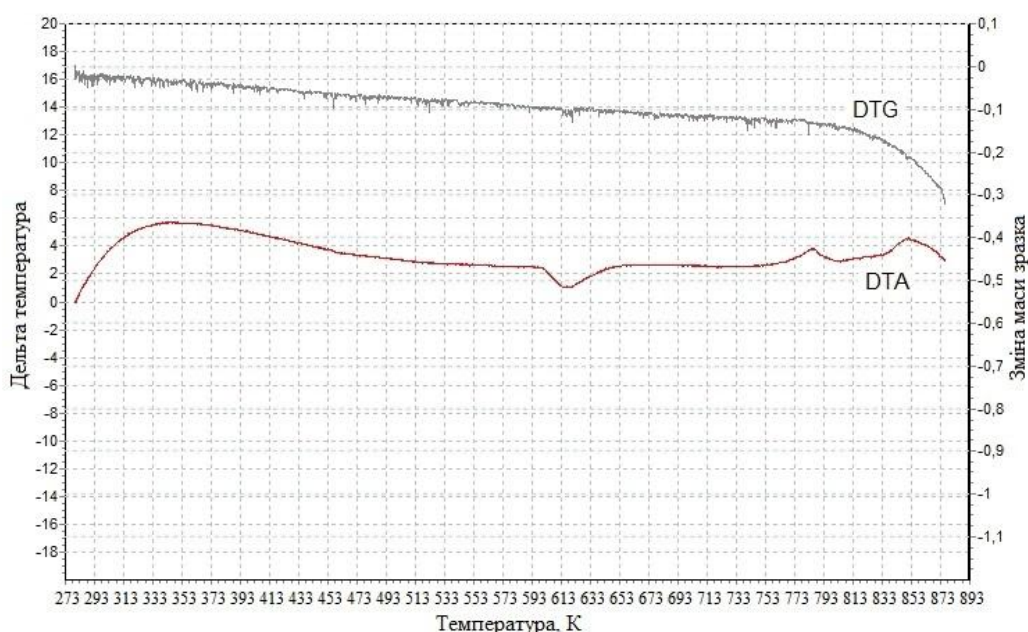


Рисунок 3.3 – Термограма неактивованого ПТФЕ

Даний матеріал також супроводжується рядом ендо- та екзотермічних ефектів на кривій DTA: перший екзоефект спостерігається при температурі 343 К, далі проходить ендоефект при температурі 613 К. Другий екзоефект спостерігається при температурі 783 К. Максимальна температура екзоефекту становить 853 К.

Встановлено, що при механоактивації ПТФЕ при режимі  $n=5000 \text{ хв}^{-1}$  і  $\tau=5 \text{ хв}$ . спостерігається стабільне зниження маси до температури 653 К (рис. 3.4). Даний температурний інтервал характеризується ендо- та екзотермічними ефектами, які проходять в неактивованому матеріалі, що відповідає плавленню кристалічної фази.

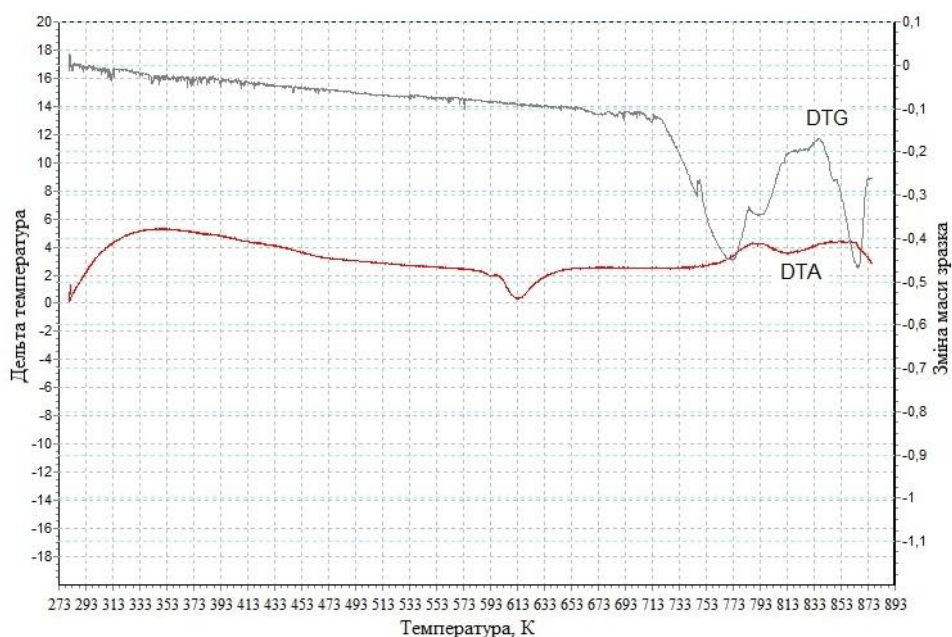


Рисунок 3.4 – Термограма механоактивованого ПТФЕ при режимі  $n=5000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau=5 \text{ хв}$ .

При підвищенні температури від 653 до 713 К спостерігається нестабільна втрата маси. Деструкція, яка супроводжується інтенсивною втратою маси, починається при температурі 713 К. Наявність екзо- та ендотермічних піків при температурі 793 і 813 К відповідно вказує на проходження процесів розкладу вихідного матеріалу.

Активований ПТФЕ при режимі  $n=7000 \text{ хв}^{-1}$  і  $\tau=5 \text{ хв}$ . характеризується стабільною втратою маси до температури 833 К, що супроводжується рядом ендотермічних ефектів при температурах 318 і 613 К та екзоефектом при 373 К (рис. 3.5). Початок деструкції спостерігається при 833 К, що супроводжується зниженням маси та екзотермічним ефектом на кривій DTA. Максимальна температура екзоефекту становить 843 К.

Встановлено, що зі збільшенням часу активації до  $\tau=8 \text{ хв}$ . при частоті обертів  $n=7000 \text{ хв}^{-1}$  ПТФЕ характеризується стабільною втратою маси до температури 593 К на кривій DTG (рис. 3.6).



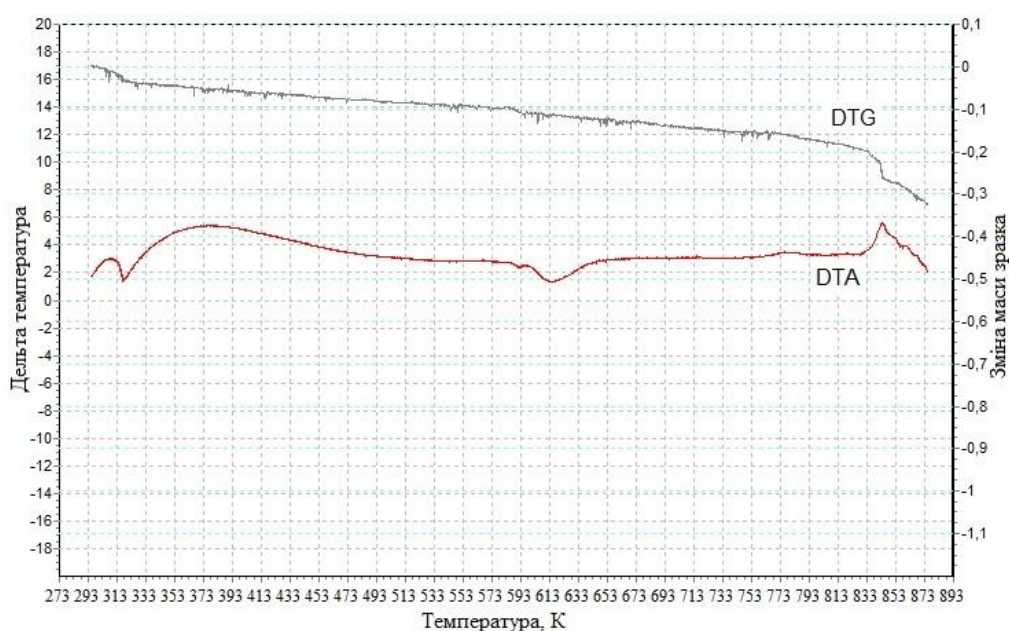


Рисунок 3.5 – Термограма механоактивованого ПТФЕ при режимі  $n=7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau=5 \text{ хв}$ .

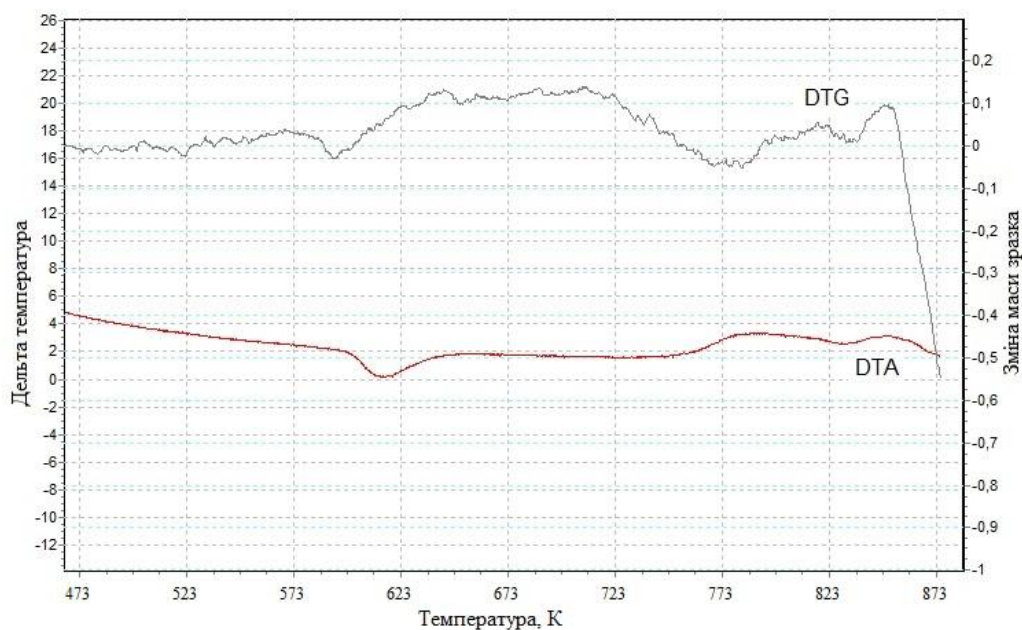


Рисунок 3.6 – Термограма механоактивованого ПТФЕ при режимі  $n=7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau=8 \text{ хв}$ .

В інтервалі температур (593–873) К спостерігається нестабільна втрата маси, що супроводжується на кривій DTA ендотермічним ефектом при температурі 615 К і екзотермічними ефектами при температурі 786 та

848 К. Початок деструкції відбувається при температурі 773 К, який супроводжується максимальним екзоэффектом при температурі 848 К.

Для механоактивованого матеріалу при режимі  $n=9000 \text{ хв}^{-1}$  і  $\tau=5 \text{ хв}$ . спостерігається нестабільна втрата маси до температури 593 К, що супроводжується екзоэффектом при температурі 333 К на кривій DTA (рис. 3.7). В інтервалі температур (593–673) К матеріал є термостійким, оскільки відсутня втрата маси на кривій DTG. Відсутність деструкційних процесів на кривій DTG вказує на високий ступінь структурування полімеру за рахунок зниження рухливості просторової сітки та підвищення її густини.

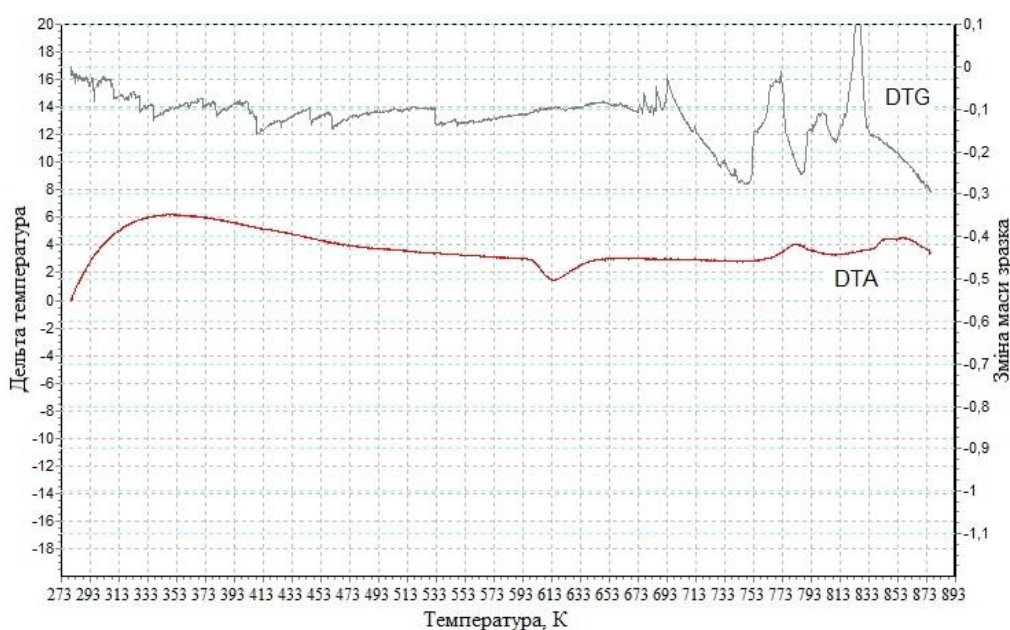


Рисунок 3.7 – Термограма механоактивованого ПТФЕ при режимі  $n=9000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau=5 \text{ хв}$ .

Даний температурний інтервал характеризується ендотермічним ефектом при температурі 613 К на кривій DTA. Початок деструкції відбувається при температурі 673 К, який супроводжується рядом екзоэффектів при температурі 783 і 858 К. Крива DTG характеризується інтенсивною нестабільною втратою маси в діапазоні температур (673–873) К.

Результати термографічного аналізу матеріалів свідчать, що механічна активація ПТФЕ, в цілому, призводить до збільшення жорсткості

макромолекул, яке проявляється в зростанні термостійкості модифікованого полімеру на (293–353) К. Виявлено, що під дією механічної активації при режимі  $n=9000 \text{ хв}^{-1}$  і  $\tau=5 \text{ хв.}$  формується термостійкий матеріал в температурному діапазоні (593–673) К з високим ступенем структурування.

Різниця виявляється і в рентгенівських дифрактограмах неактивованого і активованого полімеру (рис. 3.8).

З рис. 3.8 (крива 1) видно, що аморфне гало ПТФЕ Ф-4 знаходиться при  $2\theta = 18,10$  град. Інтенсивна механічна активація зміщує його в область більш низьких кутів Вульфа-Брегга ( $2\theta = 17,82\text{--}17,98$  град.), одночасно знижуючи інтенсивність (криві 2–8). Істотне зниження інтенсивності дифрагованого випромінювання (в 3,1 рази) спостерігається в матеріалах (крива 7), виготовлених після механічної активації ПТФЕ при  $n=9000 \text{ хв}^{-1}$  протягом  $\tau=5 \text{ хв.}$  Зазнають змін при цьому, як параметри комірки, так і розміри кристалітів у площині (100) (табл. 3.2).

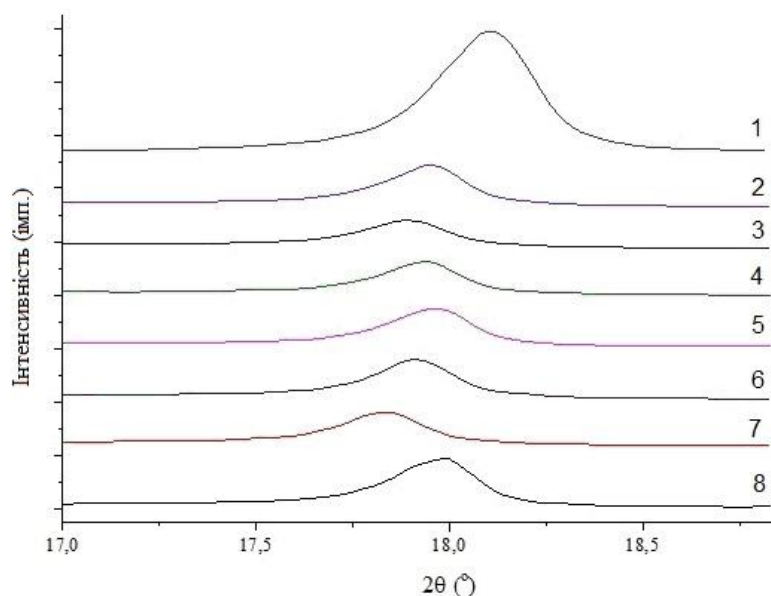


Рисунок 3.8 – Дифракційні криві промислового ПТФЕ (1) і його структурних модифікацій (2–8)



Таблиця 3.2 – Параметри структури ПТФЕ

| № зразка | Розмір кристалітів в площині (1 0 0), нм | Параметри елементарної комірки $a=b$ , нм | Параметр комірки $c$ , нм | Ступінь кристалічності |
|----------|--|---|---------------------------|------------------------|
| 1        | 29                                       | 0,566                                     | 0,972                     | 0,52                   |
| 2        | 28                                       | 0,570                                     | 0,949                     | 0,28                   |
| 3        | 26                                       | 0,572                                     | 0,949                     | 0,25                   |
| 4        | 29                                       | 0,570                                     | 0,921                     | 0,28                   |
| 5        | 29                                       | 0,570                                     | 0,921                     | 0,31                   |
| 6        | 29                                       | 0,571                                     | 0,959                     | 0,28                   |
| 7        | 27                                       | 0,574                                     | 0,965                     | 0,26                   |
| 8        | 31                                       | 0,570                                     | 0,965                     | 0,32                   |

Виявлено зниження ступені кристалічності при різних режимах, що, ймовірно, пов'язано зі зміною розміру кристалітів. Зменшення міжшарової відстані при збільшенні параметрів елементарної комірки позитивно позначається на структурній пристосовуваності модифікованого ПТФЕ і, як результат, – на його зносостійкості.

Тому, логічно зробити висновок, що інтенсивний енергетичний вплив шляхом механічної активації робить істотний вплив на формування особливої НМС ПТФЕ. З позицій механіки полімерів, це дозволяє позитивно впливати на їх фізико-механічні характеристики.

Вивчення молекулярної і супрамолекулярної структури ПТФЕ проведено методом ІЧ-спектроскопії. При виконанні теоретичного аналізу його коливального спектра прийнята структурна модель, в якій елементарна комірка містить один молекулярний ланцюг  $C_nF_{2n+2}$  [137].

Найбільш інтенсивні смуги відносяться до валентних коливань груп  $CF_2$  ( $1211$  і  $1154\text{ см}^{-1}$ ) і коливанню  $\nu$  (C-C), що проявляється у вигляді перегину при  $\sim 1233\text{ см}^{-1}$ . В області нижче  $650\text{ см}^{-1}$  розташовуються



Спектр поглинання ПТФЕ після енергетичного впливу методом механічної активації представлено на рис. 3.10.

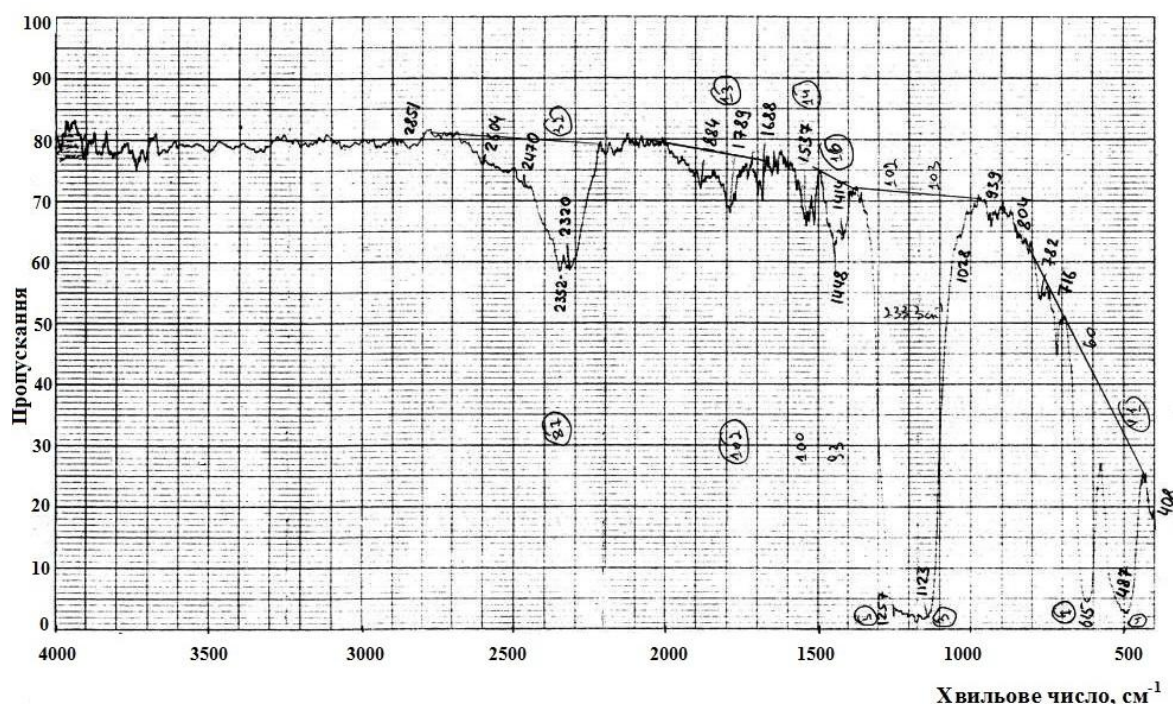


Рисунок 3.10 – ІЧ-спектр активованого ПТФЕ при режимі  $n=9000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau=5 \text{ хв}$ .

Як і слід було очікувати, спостерігається зміна форми і співвідношення інтенсивностей більшості смуг.

Оскільки інтерпретація смуг ІЧ-спектрів поглинання ПТФЕ, що зроблена різними авторами, не збігається в деяких деталях, ми дотримувалися інтерпретації, зроблених в роботі [5].

Смуга при  $780 \text{ см}^{-1}$  використовується для визначення ступеня впорядкованості у структурі ПТФЕ [137]. Її та ряд інших смуг, що спостерігаються в області  $(700\text{--}800) \text{ см}^{-1}$ , ми відносимо до коливань молекулярних ланцюгів в аморфній фазі. Смути при  $640$ ,  $625$  і  $516 \text{ см}^{-1}$  розглядають як смуги впорядкованості [138]. Вони ж розглядаються і як смуги кристалічності.

Зіставлення ІЧ-спектрів неактивованого і активованого ПТФЕ виявило ряд відмінностей (рис. 3.9, 3.10). Вони полягають у збільшенні інтенсивності смуг в області поглинання  $(700\text{--}800)$ ,  $620$ ,  $575$  і  $490 \text{ см}^{-1}$ . В ІЧ-спектрі ПТФЕ найбільш інтенсивні смуги  $1211$  і  $1154 \text{ см}^{-1}$ , відповідні

валентним коливанням груп  $\text{CF}_2$ . В активованому ПТФЕ спостерігається зсув цих смуг і зростання їх інтенсивності ( $1175 \text{ см}^{-1}$ ). Перегин коливань  $\nu (\text{C}-\text{C})$  при  $1233 \text{ см}^{-1}$  у ПТФЕ зміщується в високочастотну область спектра у активованого ПТФЕ ( $1350 \text{ см}^{-1}$ ). В області поглинання ( $800-1100$ ) і ( $1350-2230$ )  $\text{см}^{-1}$  спостерігається ряд додаткових смуг, відсутніх у спектрі неактивованого ПТФЕ, які можуть бути віднесені до коливань кінцевих груп і груп бічної гілки структурних фракцій.

Смуга при  $2390 \text{ см}^{-1}$  в неактивованому ПТФЕ зміщується в низькочастотну область спектру активованого ПТФЕ ( $2330 \text{ см}^{-1}$ ), помітно розширюючись та інтенсифікуючись. Слід зазначити також, що коливання в спектрі активованого ПТФЕ в області ( $2900-4000$ )  $\text{см}^{-1}$  в неактивованому полімері взагалі відсутні.

Розширення смуги при  $2390 \text{ см}^{-1}$  в ІЧ-спектрі при максимумі поглинання, на наш погляд, пов'язано з утворенням безлічі подрібнених кристалітів у структурі полімеру, які не впливають домінуюче на ступінь кристалічності, але формують структуру, яка найбільш ефективно чинить опір розриву зв'язків, а, отже, зносу.

Дані ІЧ-спектроскопії по механоактивованому ПТФЕ представлено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Дані ІЧ-спектроскопії по механоактивованому ПТФЕ

| Режим механоактивації      | Смуга, $\text{см}^{-1}$ | $I_0/I$ | $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ , $\text{см}^{-1}$ |
|----------------------------|-------------------------|---------|--|
| 1                          | 2                       | 3       | 4  |
| Без механоактивації (№ 10) | 2370                    | 0,47    | —  |
| +1929                      | 1783                    | 0,23    | —  |
| 1844                       | 1448                    | 0,28    | —  |
| 1721                       | 1240                    | 6,00    | } 276,3                                    |
| 1548                       | 1124                    | 8,10    |  |
|                            | 598                     | 5,00    |  |
|                            | 475                     | 3,89    | —  |

Продовження табл. 3.3

| 1  | 2  | 3  | 4   |
|--|--|--|---|
| № 1 ( $\tau=3$ хв., $n=7000$ хв <sup>-1</sup> )<br>21000   | 2356<br>1783<br>1537<br>1448<br>1252<br>1134<br>609<br>508                                       | 0,60<br>0,08<br>0,09<br>0,10<br>4,68<br>5,14<br>3,56<br>3,71                                   | —<br>—<br>—<br>—<br>} 213,3<br>—<br>—               |
| № 2/5 ( $\tau=5$ хв., $n=7000$ хв <sup>-1</sup> )<br>35000<br>№5 №2<br>+1934 1999<br>1867 1872<br>1682 | 2347/2353<br>1783/1794<br>1573/1554<br>1442/1448<br>1268/1257<br>1106/1124<br>631/598<br>464/475 | 1,38/1,38<br>0,36/0,30<br>0,30/0,24<br>0,40/0,37<br>6,21/113<br>8,64/117<br>9,00/96<br>9,00/78 | 73,3/60,0<br>—<br>—<br>—<br>} 260,0/253,3<br>—<br>— |
| № 3 ( $\tau=8$ хв., $n=7000$ хв <sup>-1</sup> )<br>56000<br>+1922<br>1867<br>1688                      | 2324<br>1778<br>1531<br>1431<br>1246<br>1196<br>1112<br>592<br>470                               | 0,76<br>0,18<br>0,19<br>0,24<br>18,75<br>78,0<br>79,0<br>13,25<br>43,0                         | 133,3<br>—<br>—<br>66,7<br>} 320,0<br>—<br>—        |

Продовження табл. 3.3

| 1  | 2    | 3     | 4       |
|--|------|-------|---------|
| № 4 ( $\tau=5$ хВ., $n=5000$ хВ <sup>-1</sup> )                  | 2352 | 0,80  | 33,3    |
| 25000  | 1778 | 0,20  | —       |
| +1917  | 1531 | 0,18  | —       |
| 1872   | 1441 | 0,24  | —       |
| 1687   | 1240 | 25,0  | } 240,0 |
|  | 1207 | 33,7  |         |
|  | 1123 | 25,25 |         |
|  | 616  | 23,25 |         |
|  | 497  | 22,0  |         |
| № 6 ( $\tau=5$ хВ., $n=9000$ хВ <sup>-1</sup> )                  | 2352 | 0,38  | —       |
| 45000  | 1798 | 0,13  | —       |
| +1884  | 1537 | 0,14  | —       |
| 1688   | 1448 | 0,17  | —       |
|  | 1257 | 20,4  | } 233,3 |
|  | 1123 | 34,3  |         |
|  | 615  | 8,57  |         |
|  | 487  | 10,25 | —       |
| № 7 ( $\tau=5$ хВ., $n=7000$ хВ <sup>-1</sup> ,<br>+ 2 гр. NaCl) | 2370 | 0,77  | —       |
| 35000  | 1788 | 0,22  | —       |
|  | 1537 | 0,17  | —       |
| +1884  | 1441 | 0,26  | —       |
| 1688   | 1252 | 22,0  | } 233,0 |
|  | 1112 | 40,7  |         |
|  | 604  | 124,0 | } 220,0 |
|  | 470  | 114,0 |         |

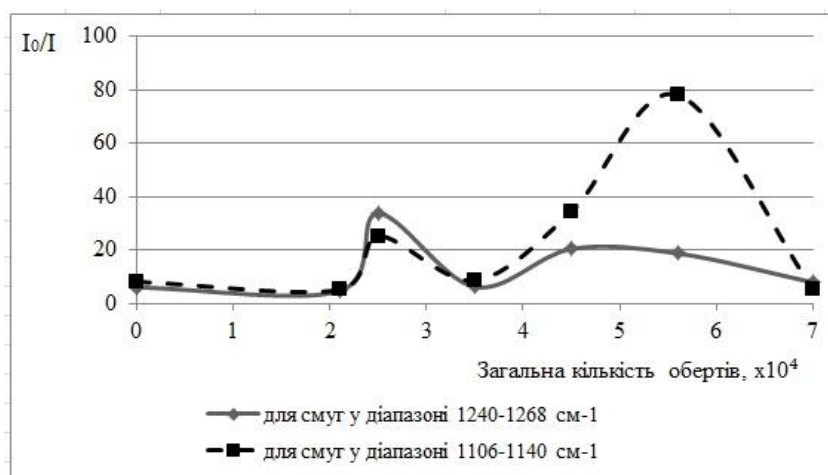
Продовження табл. 3.3

| 1   | 2    | 3     | 4       |
|---|------|-------|---------|
| № 9 ( $\tau=5$ хв., $n=7000$ хв <sup>-1</sup> ,<br>+ 8 гр. NaCl)<br>35000 | 2347 | 1,05  | —       |
|   | 1929 | 0,13  | —       |
|   | 1878 | 0,12  | —       |
|   | 1794 | 0,13  | —       |
|   | 1700 | 0,11  | —       |
|   | 1542 | 0,15  | —       |
|   | 1454 | 0,19  | —       |
|   | 1179 | 107,0 | } 233,3 |
|   | 1118 | 112,0 |         |
|   | 615  | 15,0  | —       |
|   | 464  | 49,0  | —       |
| № 11 ( $\tau=5$ хв., $n=14000$ хв <sup>-1</sup> )<br>70000                | 2353 | 0,72  | 53,3    |
|   | 1934 | 0,09  | —       |
|   | 1861 | 0,12  | —       |
|   | 1794 | 0,17  | —       |
|   | 1548 | 0,15  | —       |
|   | 1453 | 0,19  | —       |
|   | 1257 | 7,90  | } 253,3 |
|   | 1140 | 5,43  |         |
|   | 615  | 6,45  | —       |
|   | 481  | 7,00  | —       |

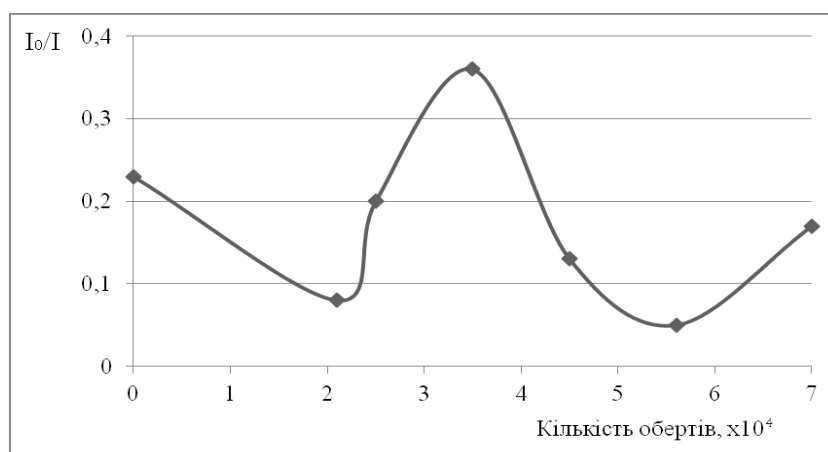
|                |                         |             |                        |
|----------------|-------------------------|-------------|------------------------|
| Для уточнення: | Смуга, см <sup>-1</sup> | $I_0/I$     | Віднесення             |
|                | 2324 – 2370 (всі)       | 0,38 – 1,38 | C – H або C $\equiv$ C |
|                | 1929 – 1934 (№ 9, 11)   | 0,09 – 0,13 | C = C                  |
|                | 1861 – 1878 (№ 9, 11)   | 0,12        | – COOH                 |

|                            |             |                |
|----------------------------|-------------|----------------|
| 1700 – 1721 (№ 9)          | 0,11        | – CF = CF –    |
| 1531 – 1548 (всі)          | 0,15 – 0,30 | C = C          |
| 1431 – 1454 (всі)          | 0,10 – 0,40 | $\delta$ C – H |
| 1682 – 1688 (№ 2, 3, 4, 6) |             | – CF = C <     |

Встановлено, що зі збільшенням загальної кількості обертів при механічній активації зростає концентрація груп  $\text{CF}_2$ , що відповідають їх валентним коливанням у діапазонах поглинання (1240–1268) та (1106–1140)  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3.11, а).



а)



б)

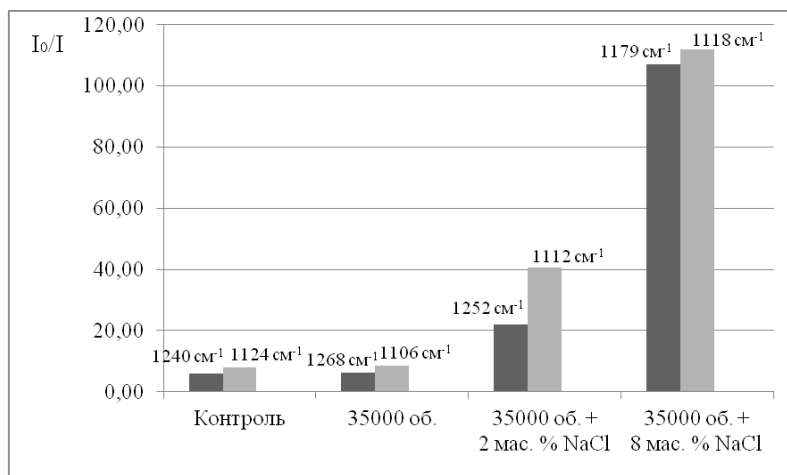
Рисунок 3.11 – Залежність показника  $I_0/I$  від кількості обертів у діапазонах поглинання: а) (1240–1268) та (1106–1140)  $\text{см}^{-1}$ ; б) (1778–1794)  $\text{см}^{-1}$

Паралельно з цим підвищується концентрація кінцевих груп  $-\text{CF}=\text{CF}_2$ , коливання яких відображається в діапазоні поглинання (1778–1794)  $\text{см}^{-1}$

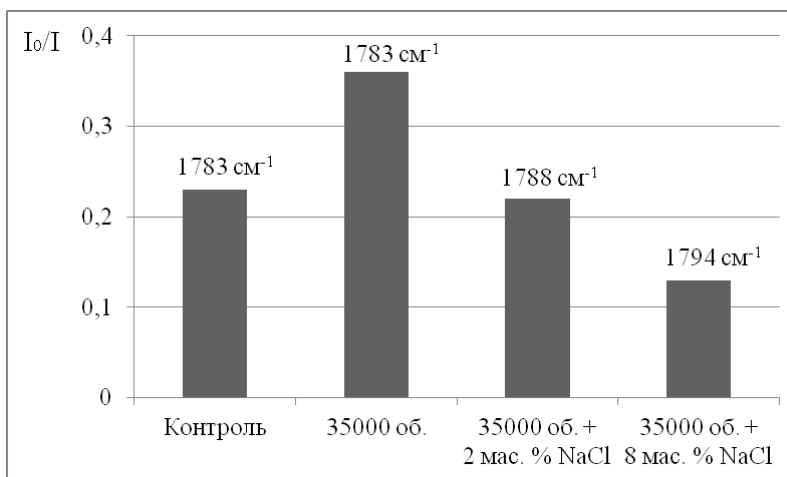


(рис. 3.11, б), що свідчить про зростання дефектності структури активованого полімеру.

Додавання до ПТФЕ хлориду натрію (NaCl) призводить до зростання концентрації груп  $\text{CF}_2$ , що відповідають їх валентним коливанням, у 5 і 14 разів при 2 та 8 мас. % наповненні відповідно порівняно з вихідним полімером (рис. 3.12, а).



а)



б)

Рисунок 3.12 – Вплив хлориду натрію на показник  $I_0/I$  у діапазоні поглинання: а)  $(1106 - 1268) \text{ cm}^{-1}$ ; б)  $(1783 - 1794) \text{ cm}^{-1}$

При цьому збільшення вмісту наповнювача сприяє зростанню числа таких груп у (2,8–4,8) разів, а також зменшенню концентрації кінцевих груп  $(-\text{CF}=\text{CF}_2)$ , зареєстрованих у діапазоні поглинання  $(1783-1794) \text{ cm}^{-1}$ , в 1,7 та

2,8 разів порівняно з вихідним і активованим полімером відповідно (рис. 3.12, б).

Тобто, в процесі механічної активації ПТФЕ можливі зміни супрамолекулярної структури полімеру, які полягають в утворенні внутрішньомолекулярних подвійних зв'язків, бічних гілок, кінцевих груп різного складу при збереженні смуг, що характеризують коливання окремих фрагментів і всього ланцюга. Це свідчить про те, що механічна активація не приводить до помітного руйнування молекулярного ланцюга ПТФЕ, але відбуваються конформаційні зміни, які полягають у збільшенні концентрації валентних і кінцевих груп  $\text{CF}_2$ , що може призводити до підвищення фізико-механічних і триботехнічних властивостей полімеру.

### **3.2 Фізико-механічні та триботехнічні властивості активованої ПТФЕ-матриці**

Відмінність будови структури активованого і неактивованого ПТФЕ призводять до появи змін у фізико-механічних та триботехнічних властивостях [141–144].

Експериментально визначено, що морфологія та фракційний склад ПТФЕ при процесі механічної активації з числом обертів менше  $5000 \text{ хв}^{-1}$  не забезпечує рівномірного розподілу його активованих частинок за об'ємом матеріалу, а більше  $9000 \text{ хв}^{-1}$  – призводить до коагуляції активованих частинок та утворення гетерогенної структури матеріалу [125].

В ході процесу активації енергія, яка передається змішувальним органом матеріалу при ударній дії, витрачається не тільки на перерозподіл часток в об'ємі полімеру, але і на збільшення питомої поверхні (диспергування матеріалу), а, більшою мірою, на збільшення внутрішньої енергії полімеру-матриці.

Залежно від часу впливу та імпульсу в процесі активації за рахунок енергії пружного деформування в поверхневих шарах матеріалу виникають активні нерівноважні стани, обумовлені коливанням атомів, електронним збудженням та іонізацією, деформуванням зв'язків і валентних кутів, а також процесами міграції структурних елементів і масопереносу.

Механохімічне руйнування макромолекул ПТФЕ при попередній активації проходить з утворенням радикальних осколків. Наявність, з одного боку, активної поверхні частинки наповнювача, а з іншого – вільного радикала макромолекули ПТФЕ, може ініціювати реакцію прищеплення полімеру до наповнювача. Хоча такі реакції з утворенням хімічних зв'язків між полімером і поверхнею наповнювача протікають тільки по активних центрах і носять імовірнісний характер, проте їх внесок у зміцнення композиційного матеріалу дуже суттєвий [7].

Це призводить також до збереження речовиною полімеру надлишкової енергії, зміни термодинамічних характеристик, підвищенню його реакційної здатності.

Крім того, механічне навантаження в результаті зіткнення частинок призводить до виникнення метастабільних станів поверхневих шарів частинок полімеру. Такі зіткнення частинок відбуваються протягом декількох секунд і супроводжуються в точках дотику поверхонь локальним підвищенням температури і зростанням тисків. Всі ці явища ведуть до утворення на поверхні частинок некомпенсованих валентностей, сприяють взаємодії частинок наповнювача в композиті, ініціювання реакції полімеризації мономерів або утворення хімічного зв'язку з полімерними радикалами.

Зі врахуванням відмічених особливостей встановлено, що вплив зовнішніх сил на ненаповнений ПТФЕ призводить до підвищення параметрів його деформаційно-міцнісних характеристик (міцності при розриві в 2,6 рази, відносного подовження при розриві в 4,3 рази) при збереженні високих

триботехнічних показників. Це, очевидно, пов'язано з утворенням нових реакційних центрів і збільшенням поверхневої енергії окремих фрагментів макромолекул в результаті дії пружних і пластичних деформацій (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Фізико-механічні та триботехнічні властивості активованого ПТФЕ

| Технологія отримання                     | Густина $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | Міцність при розриві $\sigma_{pp}$ , МПа | Відносне подовження при розриві $\delta$ , % | Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$ , мм <sup>3</sup> /Н·м |
|--|------------------------------------|--|--|---|
| неактивований                            | 2269                               | 9,5                                      | 96   | 1133  |
| $\tau=3$ хв., $n=5000$ хв <sup>-1</sup>  | 2208                               | 10,2                                     | 240  | 1080  |
| $\tau=5$ хв., $n=5000$ хв <sup>-1</sup>  | 2211                               | 21,6                                     | 416  | 930   |
| $\tau=8$ хв., $n=5000$ хв <sup>-1</sup>  | 2175                               | 17,3                                     | 280  | 800   |
| $\tau=3$ хв., $n=7000$ хв <sup>-1</sup>  | 2199                               | 10,7                                     | 270  | 970   |
| $\tau=5$ хв., $n=7000$ хв <sup>-1</sup>  | 2205                               | 23,5                                     | 423  | 820   |
| $\tau=8$ хв., $n=7000$ хв <sup>-1</sup>  | 2211                               | 18,2                                     | 358  | 717   |
| $\tau=3$ хв., $n=9000$ хв <sup>-1</sup>  | 2203                               | 19,6                                     | 290  | 890   |
| $\tau=5$ хв., $n=9000$ хв <sup>-1</sup>  | 2214                               | 24,8                                     | 415  | 610   |
| $\tau=8$ хв., $n=9000$ хв <sup>-1</sup>  | 2213                               | 18,0                                     | 340  | 720   |
| $\tau=3$ хв., $n=14000$ хв <sup>-1</sup> | 2209                               | 17,0                                     | 305  | 1100  |
| $\tau=5$ хв., $n=14000$ хв <sup>-1</sup> | 2160                               | 16,3                                     | 198  | 690   |
| $\tau=8$ хв., $n=14000$ хв <sup>-1</sup> | 2119                               | 17,9                                     | 320  | 780   |

Аналіз отриманих результатів показав, що режими механічної активації матричного ПТФЕ впливають на його властивостей, а саме:

– збільшення часу активації від 3 до 5 хв. при  $n=5000$  хв<sup>-1</sup> призводить до збільшення міцності при розриві в 2,1 рази, відносного подовження – в 1,7 рази при незначному зменшенні інтенсивності зношування; суттєве зниження міцності (на 24,8 %) та відносного подовження при розриві

(на 48,6 %) при зростанні зносостійкості на 11,6 % відмічено при збільшенні часу активації від 5 до 8 хв.;

– збільшення часу активації від 3 до 5 хв. при  $n=7000 \text{ хв}^{-1}$  призводить до збільшення міцності при розриві в 2,2 рази, відносного подовження – в 1,6 рази при зменшенні інтенсивності зношування на 18,3 %; при подальшому збільшенні часу активації від 5 до 8 хв. спостерігається суттєве зниження міцності (на 29,1 %), відносного подовження при розриві (на 18,2 %) при зростанні зносостійкості на 14,4 %;

– збільшення часу активації від 3 до 5 хв. при  $n=9000 \text{ хв}^{-1}$  призводить до збільшення міцності при розриві на 26,5 %, відносного подовження – в 1,4 рази при зменшенні інтенсивності зношування в 1,5 рази; подальше збільшення тривалості активації від 5 до 8 хв. призводить до зниження міцності (на 37,8 %) та відносного подовження при розриві (на 22,0 %) при зниженні зносостійкості на 18,0 %;

– збільшення частоти обертів робочих органів млина від 5000 до  $7000 \text{ хв}^{-1}$  сприяє зростанню рівня міцності на 8,8 %, відносного подовження на 1,7 %, зносостійкості на 13,4 %; від 7000 до  $9000 \text{ хв}^{-1}$  – міцність при розриві зростає на 5,5 %, відносне подовження зменшується на 1,9 %, зносостійкість збільшується в 1,3 рази (при  $\tau=5 \text{ хв.}$ );

– подальше збільшення частоти обертів робочих органів млина до  $14000 \text{ хв}^{-1}$  призводить до зниження експлуатаційних показників ПТФЕ на (12–15) % в усьому дослідному часовому діапазоні ( $\tau=3\text{–}8 \text{ хв.}$ ).

Встановлено оптимальний режим механічної активації ПТФЕ ( $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau=5 \text{ хв.}$ ), при якому його властивості максимальні: міцність при розриві  $\sigma_{pp} = 24,8 \text{ МПа}$ , відносне подовження  $\delta = 415 \text{ %}$ , інтенсивність зношування  $I = 610 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ . У порівнянні з неактивованим ПТФЕ рівень міцності зріс на 161 %, відносне подовження – на 332 %, зносостійкість – в 1,86 разів.

Можливо передбачити, що покращення міцносних властивостей ПТФЕ після механоактивації пов'язано з релаксаційними процесами в результаті

пружних та пластичних деформацій. При інтенсивній пластичній деформації, яка відбувається в процесі механоактивації, проходить переміщення та обертання елементів структури полімеру, руйнування і утворення нових НМС (рис. 3.2). Відбувається розкручування макромолекулярних конформацій, перехід сферичних елементів у фібрилярні, що супроводжується розвитком деформацій та релаксацій напруг. Все це призводить при подальшій кристалізації ПТФЕ до зменшення молекулярної маси та ущільнення матеріалу (табл. 3.4).

### **3.3 Оптимізація технологічних режимів механічної активації матричного ПТФЕ**

Попередніми дослідженнями встановлені основні параметри процесу механічної активації, що впливають на експлуатаційні (міцність та відносне подовження при розриві) та триботехнічні (інтенсивність зношування) властивості матричного ПТФЕ, а саме:

- число обертів робочих органів подрібнювача ( $n$ ,  $\text{хв}^{-1}$ );
- час активації ( $\tau$ ,  $\text{хв.}$ ).

Оцінку впливу параметрів процесу механічної активації ПТФЕ-матриці проводили за методом ортогонального планування експерименту. Завдання вирішувалася за допомогою двухфакторного регресійного аналізу, в результаті якого були визначені оптимальні рівні основних факторів і їх взаємодії.

Параметрами оптимізації в даному випадку виступають міцність при розриві ( $\sigma_{\text{pp}}$ ), відносне подовження при розриві ( $\delta$ ) та інтенсивність зношування ( $I \cdot 10^{-7}$ ) матричного ПТФЕ. Несталими технологічними параметрами (факторами) процесу є число обертів робочих органів подрібнювача ( $n$ ) і час активації ( $\tau$ ).

За результатами повного факторного експерименту (ПФЕ) було встановлено, що процес активації ПТФЕ-матриці не може бути адекватно описаний системою лінійних рівнянь. Найбільш широко в інженерній практиці для опису нелінійної області використовуються методи центрального композиційного ортогонального і рототабельного планування [145].

Згідно методу Бокса-Уїлсона були використані рототабельні плани першого порядку в якості ядра, на якому потім добудовували конструкцію другого порядку [146]. Для двухфакторного експерименту рівняння регресії розглядалося у вигляді:

$$y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2$$

де  $b_i$  – коефіцієнт регресії;

$x_0$  – фіктивна змінна;

$y$  – параметр оптимізації.

З метою скорочення числа дослідів використовують композиційні (послідовні) плани [147]. Вони складається з ПФЕ  $2k$  ( $k \leq 5$ ), до яких додають експеримент в центрі плану і в  $2k$  зіркових точках, розташованих на осях фіктивного простору, координати яких:

$$(\pm \alpha, 0, \dots, 0), (0, \pm \alpha, 0, \dots, 0), \dots, (0, \dots, 0, \pm \alpha),$$

де  $\alpha$  – відстань від центру плану до зоряної точки – «зоряного плеча».

Загальна кількість дослідів розраховується за формулою:

$$N = N_0 + 2k + n_0$$

Довжина «зоряного плеча»  $\alpha$  розраховується за формулою:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\sqrt{N_0 N} - N_0}{2}}$$

Параметри планування експерименту представлені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Параметри планування експерименту

| Параметри плану                        | ПФЕ типу $2^2$ |
|--|----------------|
| Кількість дослідів у матриці ( $N_0$ ) | 4              |
| Кількість зіркових точок ( $2k$ )      | 4              |
| Кількість нульових точок ( $n_0$ )     | 1              |
| «Зоряне плече»                         | 1              |

Області факторного простору наведено в табл. 3.6, умови і результати дослідів зведені в табл. 3.7–3.9

Таблиця 3.6 – Кодування факторів при дослідженні області оптимуму за допомогою рототабельного плану другого порядку  $k = 2$ 

| Рівні та інтервали варіювання | Кодове значення | Фактори  |                            |
|-------------------------------|-----------------|--|----------------------------|
|                               |                 | $x_1$  | $x_2$                      |
|                               |                 | Число обертів робочих органів $n$ , $\text{хв}^{-1}$ | Час активації $\tau$ , хв. |
| Верхній рівень                | +1              | 9000   | 7                          |
| Основний рівень               | 0               | 7000   | 5                          |
| Нижній рівень                 | -1              | 5000   | 3                          |
| Інтервал варіювання           | $\varepsilon$   | 2000   | 2                          |

Таблиця 3.7 – Умови і результати дослідів з параметром оптимізації – міцність при розриві

| № | Фактори в кодовому значенні |       |       |           |            |            | $y_1$<br>Міцність при розриві, МПа |      |      |      |      | $\bar{y}_1$<br>Середня міцність при розриві, МПа |
|---|-----------------------------|-------|-------|-----------|------------|------------|------------------------------------|------|------|------|------|--|
|   | $x_0$                       | $x_1$ | $x_2$ | $x_1 x_2$ | $(x'_1)^2$ | $(x'_2)^2$ |                                    |      |      |      |      |  |
| 1 | 2                           | 3     | 4     | 5         | 6          | 7          | 8                                  |      |      |      |      | 9  |
| 1 | +1                          | -1    | -1    | +1        | +0,33      | +0,33      | 10,9                               | 9,8  | 10,6 | 9,9  | 9,8  | 10,2   |
| 2 | +1                          | +1    | -1    | -1        | +0,33      | +0,33      | 18,8                               | 20,1 | 19,3 | 18,9 | 20,9 | 19,6   |



Продовження табл. 3.7

| 1 | 2  | 3  | 4  | 5  | 6     | 7     | 8    |      |      |      |      | 9    |
|---|----|----|----|----|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 3 | +1 | -1 | +1 | -1 | +0,33 | +0,33 | 17,9 | 16,4 | 17,7 | 16,9 | 17,6 | 17,3 |
| 4 | +1 | +1 | +1 | +1 | +0,33 | +0,33 | 18,5 | 18,9 | 17,6 | 17,3 | 17,7 | 18,0 |
| 5 | +1 | 0  | 0  | 0  | -0,67 | -0,67 | 24,6 | 22,7 | 23,2 | 22,9 | 24,1 | 23,5 |
| 6 | +1 | +1 | 0  | 0  | +0,33 | -0,67 | 25,5 | 24,3 | 24,0 | 25,3 | 24,9 | 24,8 |
| 7 | +1 | -1 | 0  | 0  | +0,33 | -0,67 | 22,2 | 22,3 | 21,5 | 20,8 | 21,1 | 21,6 |
| 8 | +1 | 0  | +1 | 0  | -0,67 | +0,33 | 18,9 | 17,8 | 18,6 | 17,4 | 18,3 | 18,2 |
| 9 | +1 | 0  | -1 | 0  | -0,67 | +0,33 | 11,3 | 10,8 | 11,0 | 9,9  | 10,5 | 10,7 |

Таблиця 3.8 – Умови і результати дослідів з параметром оптимізації – відносне подовження

| № | Фактори в кодовому значенні |       |       |          |            |            | $y_2$<br>Відносне подовження, % |     |     |     |     | $\overline{y_2}$<br>Середнє<br>відносне<br>подовження,<br>% |
|---|-----------------------------|-------|-------|----------|------------|------------|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|---|
|   | $x_0$                       | $x_1$ | $x_2$ | $x_1x_2$ | $(x'_1)^2$ | $(x'_2)^2$ |                                 |     |     |     |     |   |
| 1 | +1                          | -1    | -1    | +1       | +0,33      | +0,33      | 244                             | 238 | 236 | 243 | 239 | 240   |
| 2 | +1                          | +1    | -1    | -1       | +0,33      | +0,33      | 285                             | 292 | 294 | 288 | 291 | 290   |
| 3 | +1                          | -1    | +1    | -1       | +0,33      | +0,33      | 278                             | 277 | 282 | 284 | 279 | 280   |
| 4 | +1                          | +1    | +1    | +1       | +0,33      | +0,33      | 336                             | 338 | 344 | 343 | 339 | 340   |
| 5 | +1                          | 0     | 0     | 0        | -0,67      | -0,67      | 403                             | 402 | 397 | 396 | 402 | 400   |
| 6 | +1                          | +1    | 0     | 0        | +0,33      | -0,67      | 418                             | 411 | 413 | 419 | 414 | 415   |
| 7 | +1                          | -1    | 0     | 0        | +0,33      | -0,67      | 379                             | 376 | 382 | 385 | 378 | 380   |
| 8 | +1                          | 0     | +1    | 0        | -0,67      | +0,33      | 302                             | 305 | 296 | 298 | 299 | 300   |
| 9 | +1                          | 0     | -1    | 0        | -0,67      | +0,33      | 272                             | 267 | 274 | 269 | 268 | 270   |

Таблиця 3.9 – Умови і результати дослідів з параметром оптимізації – інтенсивність зношування

| № | Фактори в кодовому значенні |       |       |           |            |            | $y_3$<br>Інтенсивність<br>зношування $\cdot 10^{-6}$ , мм <sup>3</sup> /Н·м |      |      |      |      | $\bar{y}_3$<br>Середня<br>інтенсивність<br>зношування $\cdot 10^{-6}$ ,<br>мм <sup>3</sup> /Н·м |
|---|-----------------------------|-------|-------|-----------|------------|------------|---|------|------|------|------|---|
|   | $x_0$                       | $x_1$ | $x_2$ | $x_1 x_2$ | $(x'_1)^2$ | $(x'_2)^2$ |   |      |      |      |      |   |
| 1 | +1                          | -1    | -1    | +1        | +0,33      | +0,33      | 1086  | 1103 | 1078 | 1057 | 1076 | 1080  |
| 2 | +1                          | +1    | -1    | -1        | +0,33      | +0,33      | 914   | 886  | 909  | 873  | 868  | 890   |
| 3 | +1                          | -1    | +1    | -1        | +0,33      | +0,33      | 794   | 827  | 800  | 773  | 806  | 800   |
| 4 | +1                          | +1    | +1    | +1        | +0,33      | +0,33      | 673   | 705  | 713  | 695  | 714  | 700   |
| 5 | +1                          | 0     | 0     | 0         | -0,67      | -0,67      | 850   | 846  | 804  | 790  | 810  | 820   |
| 6 | +1                          | +1    | 0     | 0         | +0,33      | -0,67      | 655   | 636  | 609  | 626  | 624  | 630   |
| 7 | +1                          | -1    | 0     | 0         | +0,33      | -0,67      | 970   | 956  | 914  | 900  | 910  | 930   |
| 8 | +1                          | 0     | +1    | 0         | -0,67      | +0,33      | 750   | 690  | 749  | 699  | 697  | 717   |
| 9 | +1                          | 0     | -1    | 0         | -0,67      | +0,33      | 1000  | 953  | 996  | 950  | 951  | 970   |

Величини  $(x'_1)^2$  і  $(x'_2)^2$  вводяться в матрицю замість  $x_1^2$  і  $x_2^2$  для складання ортогональної матриці, в якій сума елементів у графі становить 0.

$$(x'_1)^2 = x_1^2 - \frac{\sum_{i=1}^9 x_1^2}{N} = x_1^2 - \frac{6}{9} = x_1^2 - 0,67$$

Аналогічно розраховується і для  $(x'_2)^2$ .

За результатами дослідів проведено розрахунок коефіцієнтів регресії [147]:

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^N x_{iu} \cdot y_{iu}}{\sum_{i=1}^N x_{iu}} = \frac{\sum_{i=1}^N x_{iu} \cdot y_{iu}}{N}$$

де  $x_{iu}$  – кодове значення фактора  $x_i$  в  $u$ -му досліді.

Отримавши поліноміальну модель, необхідно провести статистичні оцінки. Для виключення помилок використана рандомізація експериментів у часі. Помилка досліду при рототабельному проектуванні може визначатися за експериментами у центрі плану:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}$$

де  $S_i^2$  – середньоквадратичне відхилення;

$\bar{y}$  – середнє значення параметра оптимізації

$n$  – кількість повторних дослідів.

Дисперсію відтворюваності розраховуємо за формулою:

$$S_{\{y\}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y})^2}{N(n-1)} = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N}$$

Однорідність дисперсії перевірялася за критерієм Фішера та критерієм Кохрена:

$$F_{розр} = \frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2}$$

при числах ступенів свободи  $f_{\min} = f_{\max} = f = n-1 = 5-1 = 4$ ;

$\alpha=0,05$  –рівень значущості

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2}$$

для  $f = n-1 = 5-1 = 4$  та  $N = 9$ ;

$\alpha=0,05$  – рівень значущості

Дисперсія адекватності

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y} - \hat{y}_i)^2}{f} = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta y_i^2}{f}$$

де  $f$  – число ступенів свободи,

$f = N-(k+1)$ , де  $k$  – число факторів

Адекватність моделі перевірялася за критерієм Фішера

$$F_{розр} = \frac{S_{ad}^2}{S_{\{y\}}^2}$$

Умова адекватності, розрахована за критерієм Фішера, виявилась меншою відповідного табличного при заданому рівні значущості, значить обрана модель адекватна [148].

Програма та розрахунок технологічних режимів і властивостей ПТФЕ-матриці наведені у додатку А.

Після проведення багатофакторних експериментів, математичної обробки експериментальних даних, підстановки змінних факторів і функцій відгуку в рівняння регресії одержано математичні моделі у вигляді:

– міцність при розриві, [МПа]

$$\sigma_{pp}(n, \tau) = -48,348 + 0,000875 \cdot n + 24,656 \cdot \tau - 0,00054375 \cdot n \cdot \tau + 0,0000002109 \cdot n^2 - 1,976625 \cdot \tau^2$$

– відносне подовження, [%]

$$\delta(n, \tau) = -434,3845 + 0,0120835 \cdot n + 289,0 \cdot \tau - 27,9 \cdot \tau^2$$

– інтенсивність зношування, [мм<sup>3</sup>/Н·м]

$$I \cdot 10^{-6}(n, \tau) = 189,82 - 0,004915 \cdot n - 24,91 \cdot \tau + 1,905 \cdot \tau^2$$

Для зручності інтерпретації отриманих моделей скористалися графічними методами подання залежностей (рис. 3.13–3.15).

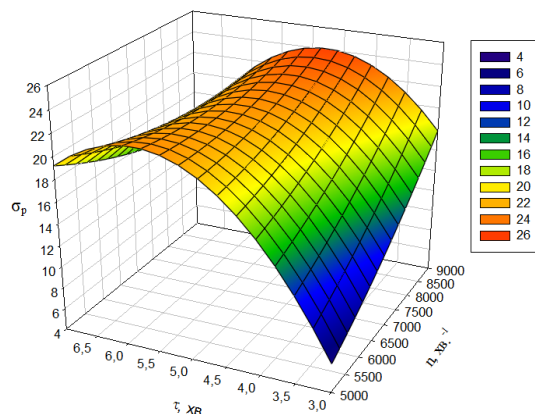


Рисунок 3.13 – Поверхня відгуку залежності міцності при розриві ( $\sigma_{pp}$ , МПа) матричного ПТФЕ від величини параметрів ( $n$ , хв.<sup>-1</sup> – число обертів робочих органів подрібнювача;  $\tau$ , хв. – час активації) процесу механічної активації

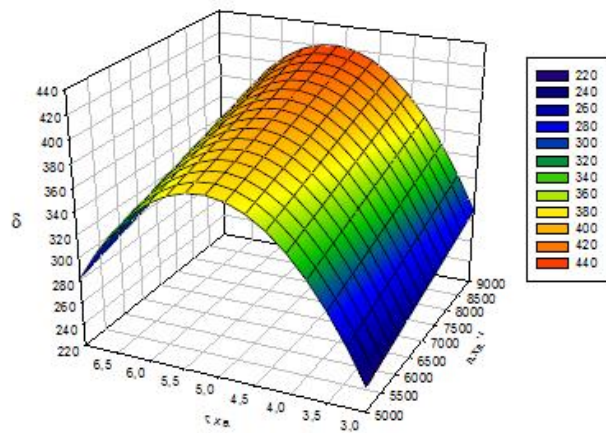


Рисунок 3.14 – Поверхня відгуку залежності відносного подовження при розриві ( $\delta$ , %) матричного ПТФЕ від величини параметрів ( $n$ ,  $\text{хв.}^{-1}$  – число обертів робочих органів подрібнювача;  $\tau$ ,  $\text{хв.}$  – час активації) процесу механічної активації

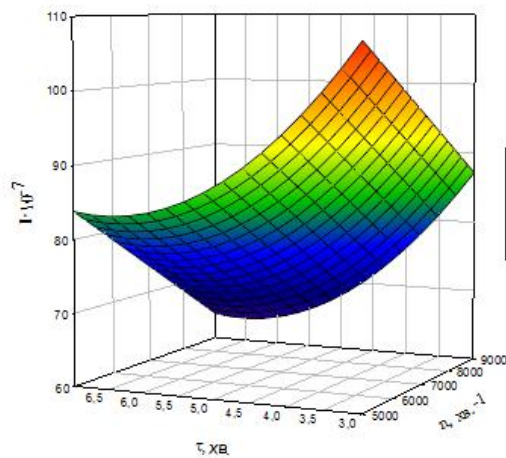


Рисунок 3.15 – Поверхня відгуку залежності інтенсивності зношування ( $I \cdot 10^{-7}$ ,  $\text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ ) матричного ПТФЕ від величини параметрів ( $n$ ,  $\text{хв.}^{-1}$  – число обертів робочих органів подрібнювача;  $\tau$ ,  $\text{хв.}$  – час активації) процесу механічної активації

Аналіз результатів проведених теоретичних досліджень технологічного процесу механічної активації матричного ПТФЕ, одержаних за різним технологічним підходом (міцність при розриві ( $\sigma_{pp}$ ), відносне подовження при розриві ( $\delta$ ), інтенсивність зношування ( $I \cdot 10^{-7}$ )) показав, що

технологічні параметри оптимального режиму ( $n$ ,  $\tau$ ), практично співпадають (табл. 3.10). Максимальне відхилення значення часу активації при різних параметрах оптимізації не перевищує 4,0 %.

Таблиця 3.10 – Оптимальні технологічні режими механічної активації матричного ПТФЕ при різних параметрах оптимізації

| № | Параметр оптимізації  | Технологічний параметр                                     |                               |
|---|---|--|-------------------------------|
|   |   | Число обертів<br>робочих органів<br>$n$ , $\text{хв}^{-1}$ | Час активації<br>$\tau$ , хв. |
| 1 | Міцність при розриві $\sigma_{\text{pp}}$ , МПа                                       | 9000   | 4,999                         |
| 2 | Відносне подовження $\delta$ , %  | 9000   | 5,180                         |
| 3 | Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-7}$ ,<br>$\text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ | 9000   | 5,210                         |

Таким чином, проведені дослідження та одержані залежності дозволяють теоретично прогнозувати властивості ПТФЕ (міцність та відносне подовження при розриві, інтенсивність зношування) в залежності від технологічних характеристик процесу механічної активації (число обертів робочих органів подрібнювача, час активації) та розробити оптимальні умови її проведення.

### 3.4 Висновки до розділу 3

1. Сукупністю фізичних методів досліджень вивчено будову матричного ПТФЕ до та після механічної активації в залежності від режимів її проведення. Показано, що механічна активація ПТФЕ призводить до утворення гранул з мікронними розмірами, ниткоподібних пасом нанорозмірної товщини, не властивих його промисловим зразкам.

2. У складі активованого ПТФЕ присутня підвищена концентрація кінцевих груп  $\text{CF}_2$ , які відповідають низкомолекулярній фракції та

забезпечують малі розміри його макромолекул. Наповнення полімеру призводить до зменшення їх кількості, що сприяє формуванню НМС з меншою дефектністю.

3. Спостерігається збільшення жорсткості макромолекул, яке проявляється в зростанні термостійкості модифікованого полімеру на (293–353) К. Виявлено, що під дією механічної активації при режимі  $n=9000 \text{ хв}^{-1}$  і  $\tau=5 \text{ хв.}$  формується термостійкий матеріал в температурному діапазоні (593–673) К з високим ступенем структурування. При цьому спостерігається істотне зниження інтенсивності дифрагованого випромінювання (в 3,1 рази).

4. Відмінність будови структури активованого і неактивованого ПТФЕ призводять до появи змін у фізико-механічних і триботехнічних властивостях. Встановлено оптимальний режим механічної активації ПТФЕ ( $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau=5 \text{ хв.}$ ), при якому його властивості максимальні: міцність при розриві  $\sigma_{\text{рр}} = 24,8 \text{ МПа}$ , відносне подовження  $\delta = 415 \%$ , інтенсивність зношування  $I = 610 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ . У порівнянні з неактивованим ПТФЕ рівень міцності зріс в 2,6 разів, відносного подовження – в 4,3 рази, зносостійкості – в 1,86 разів. Це, очевидно, пов'язано з утворенням нових реакційних центрів і збільшенням поверхневої енергії окремих фрагментів макромолекул в результаті дії пружних і пластичних деформацій

5. Оптимальне співвідношення технологічних параметрів роботи млина та властивостей матричного ПТФЕ визначено за допомогою методів математичного моделювання. Виявлено, що основними факторами, які визначають триботехнічні та фізико-механічні властивості ПТФЕ, є час активації та частота обертання робочих органів млина. Математично підтверджено практичний експериментальний режим механічної активації, при якому експлуатаційні характеристики матричного ПТФЕ максимальні ( $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau=5 \text{ хв.}$ ).

## РОЗДІЛ 4

### ОЦІНКА ВПЛИВУ МЕХАНОАКТИВОВАНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПТФЕ-КОМПОЗИТУ

Введення до складу матричного ПТФЕ наповнювачів різної хімічної природи, морфології та дисперсності є ефективним напрямком удосконалення композитів триботехнічного призначення внаслідок зміни механізмів деформування і фізико-хімічних процесів в зоні фрикційної взаємодії у вузлах тертя [32, 33, 61, 66].

Однією з найбільш істотних проблем при створенні таких ПКМ є потенційна інертність між матрицею і наповнювачем в процесах міжфазної взаємодії. Остання призводить до того, що при вільному спіканні в заготовці, сформованої пресуванням, відбувається зрушення частинок полімеру відносно наповнювача, внаслідок чого порушується її монолітність. В результаті в композиті з'являються пустоти і дефекти, які призводять до зменшення міцності матеріалу [6–9].

Практична реалізації цієї проблеми полягає в необхідності забезпечення оптимальної структури граничного шару ПТФЕ-композитів на основі комплексного аналізу, що враховує особливості морфології поверхневих шарів частинок матриці і наповнювачів, їх енергетичні параметри, вплив на процеси адсорбційної та хемосорбційної взаємодії [78, 149].

Це завдання може бути вирішене оптимальним підбором складу і концентрації наповнювачів та оптимізацією параметрів технологічного процесу підготовки інгредієнтів ПТФЕ-композитів [150].

В даному розділі досліджені три технологічних прийоми підвищення адгезійної взаємодії між інгредієнтами ПТФЕ-композитів:

- введення наповнювачів різної хімічної природи до механоактивованої ПТФЕ-матриці;



- механічна активація наповнювачів різної хімічної природи;
- механічне легування матричного ПТФЕ та композитів на його основі.

#### **4.1 Дослідження впливу наповнювачів різної хімічної природи на механоактивовану ПТФЕ-матрицю**

Практично встановлено, що для збереження хоча б 60–70 % міцності і 50 % відносного подовження чистого ПТФЕ, об'ємна частка введених наповнювачів повинна становити не більше 20 % [7].

Вибір концентрації обраних наповнювачів ґрунтувався на попередніх дослідженнях різних авторів [45, 57, 64, 116, 118]. Концентрація вуглецевих наповнювачів (ВВ, кокс, графіт) варіювалася в широкому інтервалі від 5 до 25 мас. %, БВ – аналогічно до ВВ (для порівняння); каоліну – від 2 до 6 мас. %.

Проведення досліджень здійснювалось зі застосуванням матеріалів наступних складів:

- неактивований/активований ПТФЕ + 10, 15, 20, 25 % (мас.) ВВ;
- неактивований/активований ПТФЕ + 10, 15, 20, 25 % (мас.) БВ;
- неактивований/активований ПТФЕ + 2, 4, 6 % (мас.) каоліну;
- неактивований/активований ПТФЕ + 5, 10, 15, 20 % (мас.) коксу;
- неактивований/активований ПТФЕ + 5, 10, 15, 20 % (мас.) графіту.

Змішування інгредієнтів композиції проводили за наступною технологічною схемою:

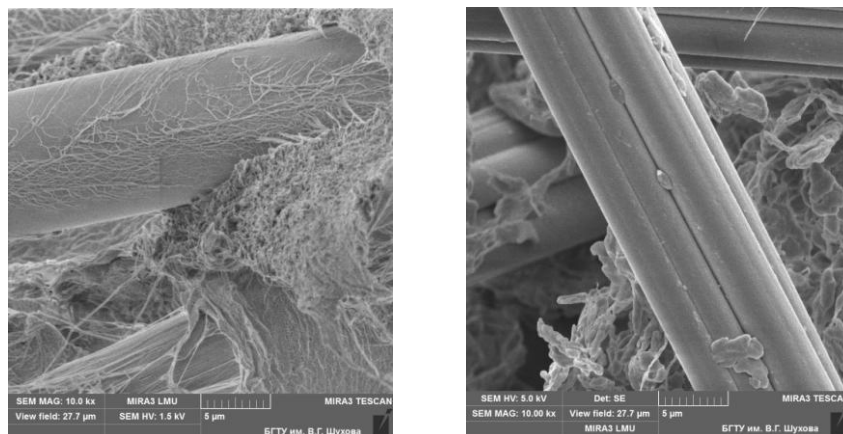
- механічна активація матричного ПТФЕ в дробарці МРП-1М ( $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ );
- введення попередньо активованого ПТФЕ до наповнювача (1:1 по масі) і спільне змішування ( $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ );

– введення решти рецептурної кількості активованого ПТФЕ до суміші і спільне змішування ( $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ ).

Вплив наповнювачів різної хімічної природи на процеси структуроутворення в активованому ПТФЕ та на характер зміни його властивостей досліджувався зі застосуванням методів електронної скануючої мікроскопії.

#### 4.1.1 Композити на основі активованого ПТФЕ з волокнистим наповнювачем

Механічно активований ПТФЕ більш інтенсивно адгезує з поверхнею фрагментів ВВ (рис. 4.1, а), ніж неактивований (рис. 4.1, б) при отриманні ПКМ.



а)

б)

Рисунок 4.1 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту з 20 мас. % вмістом фрагментів ВВ з активованою (а) і неактивованої (б) матрицею ( $\times 10000$ )

В результаті такої взаємодії відбувається модифікування поверхневого шару фрагментів ВВ активованим ПТФЕ (рис. 4.1, а), частинки ПТФЕ розподіляються на поверхні ВВ з більш високою однорідністю, що забезпечує підвищення їх активності в процесах взаємодії з матричним ПТФЕ при формуванні композиту. Утворюється гомогенна структура композиту зі зменшенням кількості пустот і формуванням більш

рівномірного розподілу фрагментів наповнювача в матричному полімері. Фрагменти ВВ, контактуючи з активованими частинками ПТФЕ, формують первинні адгезійні зв'язки, зменшуючи дефектність композиції та ймовірність виникнення дефектів при формуванні композиту.

Вихідна структура полімеру з протяжними ламелярними утвореннями дробиться фрагментами ВВ на більш дрібні ділянки. У матриці з'являються ділянки полімеру зі структурою, що не характерна для ПТФЕ, які можуть бути ідентифіковані як сильно дефектні сфероліти неправильної форми.

Композити з наповнювачем з фрагментів ВВ, створені на основі такої активованої матриці, мають більш високі триботехнічні показники (табл. 4.1), ніж з неактивованої матрицею.

Таблиця 4.1 – Вплив механічної активації матриці на властивості ПТФЕ-композитів з фрагментами ВВ

| Склад композиту<br>ПТФЕ : ВВ<br>(мас. %) | Густина $\rho$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | Міцність<br>при розриві<br>$\sigma_{pp}$ , МПа | Відносне<br>подовження<br>$\delta$ , % | Інтенсивність<br>зношування<br>$I \cdot 10^{-6}$ ,<br>мм <sup>3</sup> /Н·м |
|--|---------------------------------------|--|--|--|
| 100 : 0                                  | 2214                                  | 24,8   | 415                                    | 610  |
| 90 : 10                                  | 2010/2020*                            | 17,5/17,9*                                     | 90/98*                                 | 42,5/36,0*   |
| 85 : 15                                  | 1980/1990*                            | 18,3/19,1*                                     | 105/115*                               | 35,0/29,5*   |
| 80 : 20                                  | 1960/1980*                            | 20,4/22,1*                                     | 120/145*                               | 32,0/27,0*   |
| 75 : 25                                  | 1950/1960*                            | 16,9/18,4*                                     | 115/125*                               | 29,0/24,5*   |

Примітка: \* – в чисельнику дані для вихідної матриці, а в знаменнику – після механічної активації

Оптимальна концентрація фрагментів ВВ у композиті складає 20 мас. %, що відповідає утворенню більш однорідної структури композита і високих фізико-механічних та триботехнічних властивостей.

Використання механоактивованої матриці сприяє підвищенню властивостей ПТФЕ-композитів, наповнених фрагментами ВВ: міцності при

розриві – на (2,2–8,9) %, відносного подовження – на (8,7–20,8) %, зносостійкості – на 18 % порівняно з композитами на основі неактивованого ПТФЕ.

При цьому додавання до механоактивованої ПТФЕ-матриці фрагментів ВВ у залежності від концентрації останніх знижує її рівень міцності при розриві на (12–39) %, відносного подовження – в (2,9–4,2) рази при суттєвому збільшенні зносостійкості в (17–25) разів.

Аналіз мікроструктури поверхні тертя композитів (рис. 4.2) підтверджує, що в результаті збільшення адгезійного зв'язку «активована ПТФЕ-матриця – фрагменти ВВ» процес зношування менш інтенсивний, ніж у композиті з неактивованою матрицею [151–153].

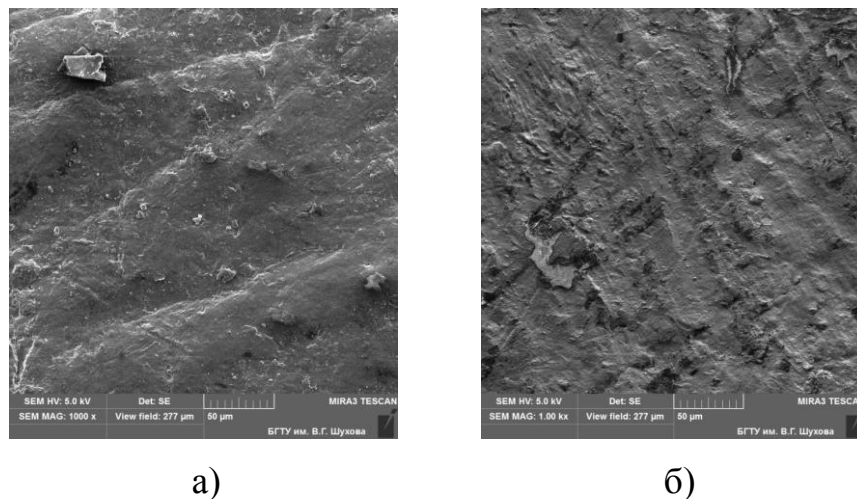
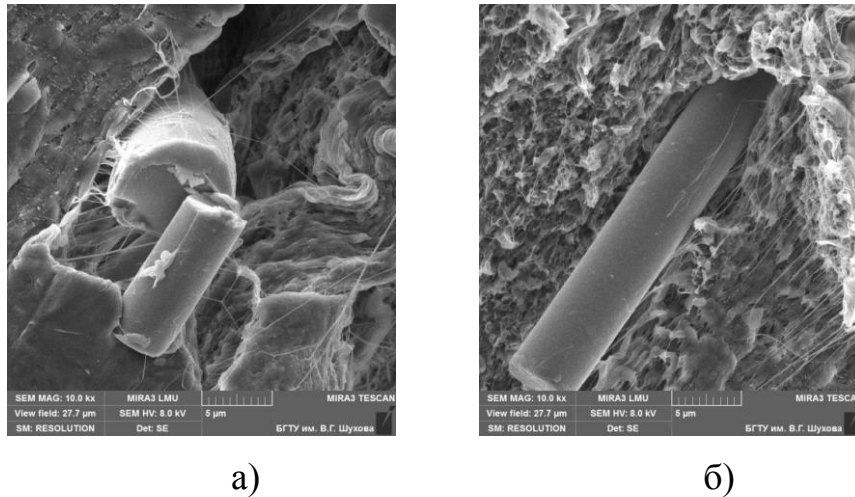


Рисунок 4.2 – Мікроструктура поверхні тертя ПТФЕ-композитів з неактивованою (а) та активованою (б) матрицею (при вмісті фрагментів ВВ 20 мас. %) (x1000)

Результати електронної мікроскопії свідчать, що при використанні ВВ механічна активація ПТФЕ також сприяє підвищенню адгезійної взаємодії інгредієнтів композиції, створюючи на поверхні ВВ прошарок з ПТФЕ (рис. 4.3, а).

Візуально помітно, що товщина утвореного прошарку ПТФЕ на поверхні ВВ менша, ніж при використанні ВВ, що підтверджується значеннями експлуатаційних властивостей композитів на основі активованого ПТФЕ з ВВ (табл. 4.2).



а)

б)

Рисунок 4.3 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту з 10 мас. % вмістом БВ з активованою (а) і неактивованою (б) матрицею (x10000)

Таблиця 4.2 – Вплив механічної активації матриці на властивості ПТФЕ-композитів з БВ

| Склад композиту<br>ПТФЕ : БВ<br>(мас. %) | Густина $\rho$ ,<br>$\text{кг/м}^3$ | Міцність<br>при розриві<br>$\sigma_{pp}$ , МПа | Відносне<br>подовження<br>$\delta$ , % | Інтенсивність<br>зношування<br>$I \cdot 10^{-6}$ ,<br>$\text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ |
|--|-------------------------------------|--|--|---|
| 100 : 0                                  | 2214                                | 24,8   | 415                                    | 610   |
| 90 : 10                                  | 2251/2262*                          | 18,7/19,3*                                     | 167/168*                               | 42,5/37,5*  |
| 85 : 15                                  | 2277/2285*                          | 16,8/17,2*                                     | 136/136*                               | 46,0/41,0*  |
| 80 : 20                                  | 2284/2293*                          | 16,2/16,9*                                     | 123/125*                               | 50,0/47,5*  |
| 75 : 25                                  | 2291/2301*                          | 15,8/16,1*                                     | 95/96*                                 | 55,0/54,5*  |

Примітка: \* – в чисельнику дані для вихідної матриці, а в знаменнику – після механічної активації

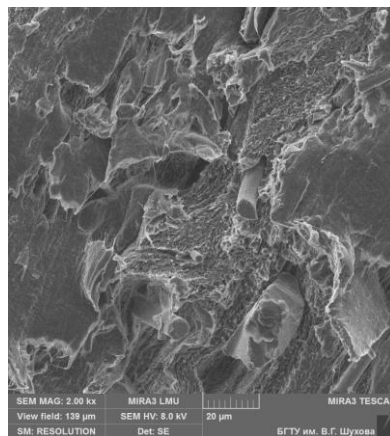
Оптимальний комплекс властивостей композиту досягається при вмісті 10 мас. % БВ. Механічна активація матричного ПТФЕ при цьому сприяє зростанню міцності при розриві на (1,9–4,3) %, що в 2 рази менше, ніж у ПТФЕ-композиті з БВ. Показник відносного подовження залишається практично сталим, що обумовлено малим поперечним перерізом використовуваного БВ.

Невисокі показники механічних властивостей ПТФЕ-композиту з наповненням більше вказаної концентрації пояснюються розпушуванням об'єму композиту.

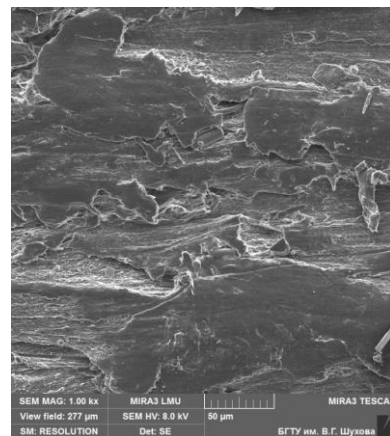
По зносостійкості та міцності при розриві композит на основі активованого ПТФЕ з вмістом БВ 15 мас. % може замінити композит, який містить неактивований ПТФЕ та 20 мас. % БВ. З чого випливає, що використання механічної активації ПТФЕ має аналогічний вплив на властивості як підвищення концентрації наповнювача в композиті.

Додавання до механоактивованої ПТФЕ-матриці БВ у залежності від концентрації останнього знижує її рівень міцності при розриві на (28–54) %, відносного подовження – в (2,5–4,3) рази при збільшенні зносостійкості в (11–16) разів.

Структура поверхні тертя ПТФЕ-композиту з БВ з активованою матрицею відрізняється від композиту з неактивованою: на поверхні відсутні вихідні БВ. Під дією навантажень у процесі тертя БВ руйнуються, трансформуються по формі та розмірам, виходячи на поверхню (рис. 4.4, а), чого не спостерігається у випадку активованої матриці (рис. 4.4., б).



а)



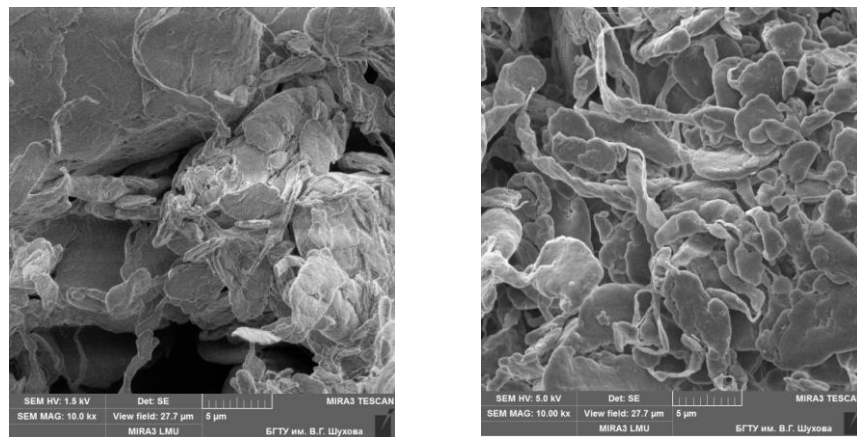
б)

Рисунок 4.4 – Мікроструктура поверхні тертя базальтоволоконистих ПТФЕ-композитів з неактивованою (а) та активованою (б) матрицею (при вмісті БВ 10 мас. %) (x1000)

Порівнюючи результати досліджень ПТФЕ-композитів з ВВ та БВ, можна зробити висновок про більшу ефективність використання перших, що підтверджується як даними електронної мікроскопії, так і рівнем експлуатаційних характеристик.

#### 4.1.2 Композити на основі активованого ПТФЕ з дисперсним наповнювачем

Досліджено НМС активованого ПТФЕ методом електронної мікроскопії в об'ємі матеріалу в залежності від вмісту каоліну (рис. 4.5) [154, 155].



а)

б)

Рисунок 4.5 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту, наповненого каоліном КС-1: а) – Глуховецького родовища, б) – Присянського родовища (x10000)

Ідентифіковано частинки наповнювача і надмолекулярні утворення активованої матриці, характер яких залежить від концентрації каоліну. У всьому концентраційному діапазоні наповнення дані композити мають однотипну структуру, подібну до чистого ПТФЕ, але більш пористу.

НМС матриці стає більш пухкою і дефектною при збільшенні концентрації наповнювача. Зростає кількість мікропорожнин (рис. 4.6), спостерігаються окремі частки каоліну, які відокремлені від матриці мікротріщинами уздовж всієї поверхні частинки.

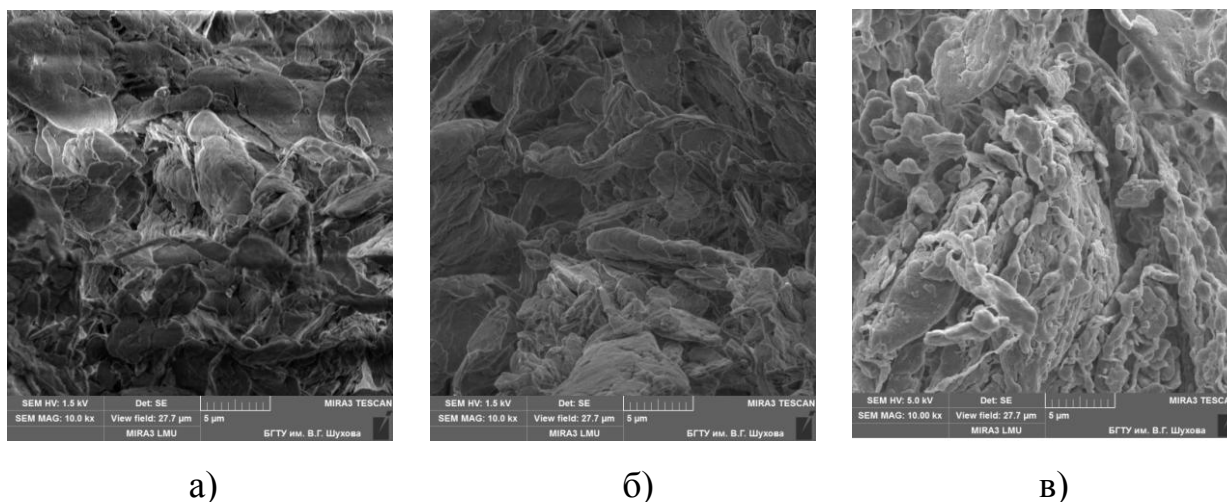


Рисунок 4.6 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту, наповненого каолінами КС-1 Глуховецького родовища, при вмісті (мас. %): а) – 2, б) – 4, в) – 6 (x10000)

Ріст концентрації наповнювача призводить також до агрегування частинок каоліну. Ці зміни проявляються особливо помітно при його концентраціях вище 6 мас. %.

Зазначені зміни морфології НМС матриці при введенні каоліну свідчать про недостатній рівень структурної активності останніх як наповнювача та відсутність стійкого адгезійного зв'язку між матрицею та наповнювачем.

Композити, створені на основі активованої матриці ПТФЕ та каоліну, мають вищі показники фізико-механічних властивостей у порівнянні з неактивованою (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Вплив механічної активації матриці на властивості ПТФЕ-композитів з каоліном

| Склад композиту<br>ПТФЕ : каолін<br>(мас. %) | Густина $\rho$ ,<br>$\text{кг/м}^3$ | Міцність<br>при розриві<br>$\sigma_{\text{pp}}$ , МПа | Відносне<br>подовження<br>$\delta$ , % | Інтенсивність<br>зношування<br>$I \cdot 10^{-6}$ ,<br>$\text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ |
|--|-------------------------------------|---|--|---|
| 1  | 2                                   | 3   | 4                                      | 5   |
| 100 : 0                                      | 2214                                | 24,8  | 415                                    | 610   |



Продовження табл. 4.3

| 1                        | 2          | 3          | 4        | 5            |
|--------------------------|------------|------------|----------|--------------|
| 98 : 2<br>(Просянський)  | 2190/2180* | 15,0/16,6* | 350/409* | 11,95/10,80* |
| 98 : 2<br>(Глуховецький) | 2190/2180* | 13,1/14,5* | 310/344* | 12,35/11,59* |
| 96 : 4<br>(Просянський)  | 2180/2170* | 12,1/12,3* | 295/315* | 12,50/11,75* |
| 96 : 4<br>(Глуховецький) | 2180/2170* | 10,5/10,6* | 250/273* | 13,50/12,90* |
| 94 : 6<br>(Просянський)  | 2170/2160* | 13,5/13,8* | 420/445* | 13,45/12,95* |
| 94 : 6<br>(Глуховецький) | 2170/2160* | 12,1/12,2* | 330/363* | 13,98/13,60* |

Примітка: \* – в чисельнику дані для вихідної матриці, а в знаменнику – після механічної активації

Додавання до механоактивованої ПТФЕ-матриці каоліну в залежності від концентрації останнього знижує її рівень міцності при розриві в (1,5–2,3) рази, відносного подовження – на (1,5–42) % при суттєвому збільшенні зносостійкості в (45–57) разів.

Встановлено, що каолін КС-1 Просянського родовища більш реакційноздатний до формування гомогенної структури ПТФЕ-композиту та забезпечує вищі показники експлуатаційних властивостей у порівнянні з КС-1 Глуховецького родовища: рівень міцності більше на (11,6–15,2) %, відносного подовження – на (12,9–27,3) %, зносостійкості – на (3,3–8,0) %.

Хімічний зв'язок між механохімічно активованим полімером і каолінами не зафіксовано. Цей зв'язок здійснюється за рахунок ван-дер-ваальсових сил (дисперсної компоненти).

Невисокі значення експлуатаційних властивостей ПТФЕ-композиту з каоліном обумовлені значно низькою адгезійної здатністю наповнювача і

очевидно, потребують додаткових технологічних прийомів для її підвищення, в т. ч. технологічними методами енергетичного впливу як при підготовці інгредієнтів, так і одержанні композиції.

Результати дослідження впливу концентрації коксу в активованому ПТФЕ на властивості композиту представлені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Вплив механічної активації матриці на властивості ПТФЕ-композитів з коксом

| Склад композиту<br>ПТФЕ : кокс<br>(мас. %) | Густина $\rho$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | Міцність<br>при розриві<br>$\sigma_{pp}$ , МПа | Відносне<br>подовження<br>$\delta$ , % | Інтенсивність<br>зношування<br>$I \cdot 10^{-6}$ , мм <sup>3</sup> /Н·м |
|--|---------------------------------------|--|--|---|
| 100 : 0                                    | 2214                                  | 24,8   | 415                                    | 610   |
| 95 : 5                                     | 2130/2145*                            | 18,9/19,5*                                     | 145/150*                               | 67,5/63,0*  |
| 90 : 10                                    | 2115/2125*                            | 17,6/18,1*                                     | 132/142*                               | 63,5/60,0*  |
| 85 : 15                                    | 2105/2115*                            | 16,9/17,7*                                     | 115/118*                               | 56,5/53,5*  |
| 80 : 20                                    | 2090/2100*                            | 16,0/17,2*                                     | 100/110*                               | 47,5/40,0*  |

Примітка: \* – в чисельнику дані для вихідної матриці, а в знаменнику – після механічної активації

Оптимальна його концентрація в композиті складає 20 мас. %. При цьому досягається максимум значення зносостійкості при необхідному рівні механічних властивостей.

Використання механоактивованої матриці сприяє підвищенню властивостей ПТФЕ-композитів з коксом: міцності при розриві – на (2,8–7,5) %, відносного подовження – на (2,6–10) %, зносостійкості – на (5,6–18) % порівняно з композитами на основі неактивованого ПТФЕ.

При цьому додавання до механоактивованої ПТФЕ-матриці коксу в залежності від концентрації останнього знижує її рівень міцності при розриві на (27–44) %, відносного подовження – в (2,8–3,7) рази при збільшенні зносостійкості в (9–15) разів.

Електронно-мікроскопічні дослідження підтвердили, що введення коксу в межах 20 мас. % сприяє утворенню дефектної сферолітної структури ПТФЕ-композитів (рис. 4.7). Разом з ламелярними структурами, притаманними ненаповненому ПТФЕ, ідентифікуються сферичні частинки коксу, що виступають ШЗК, від яких іде ріст сферолітних утворень в полімері.

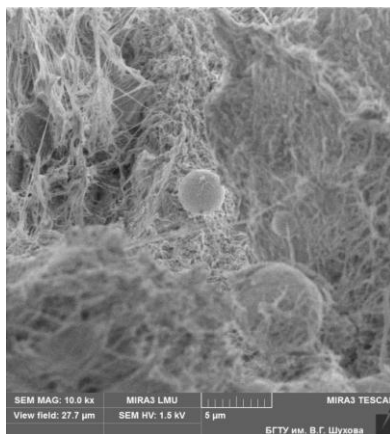


Рисунок 4.7 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту з коксом (вміст 20 мас. %) (x10000)

Встановлено, що зі збільшенням вмісту графіту до 15 мас. % механічні властивості композиції різко знижуються: міцність при розриві – на 63,5 %, відносне подовження – на 69 %, а зносостійкість лінійно зростає з 56 до  $47 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Вплив механічної активації матриці на властивості ПТФЕ-композитів з графітом

| Склад композиту<br>ПТФЕ : графіт<br>(мас. %) | Густина $\rho$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | Міцність<br>при розриві<br>$\sigma_{pp}$ , МПа | Відносне<br>подовження<br>$\delta$ , % | Інтенсивність<br>зношування<br>$I \cdot 10^{-6}$ ,<br>мм <sup>3</sup> /Н·м |
|--|---------------------------------------|--|--|--|
| 1  | 2                                     | 3  | 4                                      | 5  |
| 100 : 0                                      | 2214                                  | 24,8   | 415                                    | 610  |
| 95 : 5                                       | 2150/2158*                            | 19,3/20,0*                                     | 150/160*                               | 65,5/62,0*   |
| 90 : 10                                      | 2140/2146*                            | 15,7/16,5*                                     | 105/118*                               | 58,0/55,5*   |

Продовження табл. 4.5

| 1       | 2          | 3         | 4      | 5          |
|---------|------------|-----------|--------|------------|
| 85 : 15 | 2130/2139* | 9,6/10,3* | 62/69* | 51,0/46,5* |
| 80 : 20 | 2120/2130* | 5,5/7,0*  | 35/45* | 39,5/30,0* |

Примітка: \* – в чисельнику дані для вихідної матриці, а в знаменнику – після механічної активації

Подальше збільшення концентрації графіту до 20 мас. % призводить до зниження механічних властивостей майже в 2 рази, інтенсивності зношування – на 30 %. Тому для досягнення оптимальних експлуатаційних властивостей ПТФЕ-композиту концентрація графіту не повинна перевищувати 10 мас. %.

Механічна активація ПТФЕ призводить до підвищення фізико-механічних властивостей композитів, наповнених графітом, в середньому, на (3,6–27) %, а інтенсивність зношування зменшується на (4,5–31,6) %.

Додавання до механоактивованої ПТФЕ-матриці графіту в залежності від концентрації останнього знижує її рівень міцності при розриві в (1,2–3,5) рази, відносного подовження – в (2,6–9) разів при збільшенні зносостійкості в (10–20) разів.

Таким чином, знайдені оптимальні концентрації наповнювачів різної хімічної природи, при яких досягається утворення більш однорідної структури ПТФЕ-композиту, яка забезпечує високі експлуатаційні властивості, а саме:

– при 20 мас. % наповненні ПТФЕ фрагментами ВВ міцність при розриві композиту складає 22,1 МПа, відносне подовження – 145 %, інтенсивність зношування –  $27 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м;

– 10 мас. % вміст БВ у композиті забезпечує отримання наступних значень експлуатаційних показників: міцність при розриві – 19,3 МПа, відносне подовження – 168 %, інтенсивність зношування –  $37,5 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м;

– для подальшої серії дослідів обрано каолін КС-1 Просянського родовища концентрацією 2 мас. %, який виявився більш ефективним наповнювачем при створенні ПТФЕ-композитів триботехнічного призначення. При цьому міцність при розриві композиту складає 16,6 МПа, відносне подовження – 409 %, інтенсивність зношування –  $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ ;

– при вмісті 20 мас. % коксу досягається максимум значення зносостійкості при необхідному рівні механічних властивостей: міцність при розриві – 17,2 МПа, відносне подовження – 110 %, інтенсивність зношування –  $40 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ ;

– (5–10) мас. % графіту прийнято як критичну концентрацію в проведеній серії дослідів, при якій досягається оптимум значень експлуатаційних властивостей композиту: міцність при розриві – (16,5–20,0) МПа, відносне подовження – (118–160) %, інтенсивність зношування –  $(55,5–62,0) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ .

Проведений етап досліджень показав ефективність використання механічно активованого ПТФЕ в якості матриці як технологічного методу підвищення адгезійної взаємодії між інгредієнтами композиту.

#### **4.2 Вплив механічної активації наповнювачів різної хімічної природи на властивості ПТФЕ-композитів**

Відомо, що найбільш дефектним місцем структури наповнених полімерних систем є граничний шар між матрицею і частинками наповнювачів, оскільки руйнування матеріалу, як правило, відбувається по міжфазним межах [78].

Тому для одержання необхідного рівня адгезійної взаємодії на межі розділу фаз наповненого композиту необхідно, щоб і полімерна макромолекула, і частинка наповнювача мали достатню поверхневу активність. Підвищення її досягають різними способами, оскільки в

механізми фізико-хімічної взаємодії елементів композиційної системи вносять свій внесок різні складові: адсорбційна, структурна, електростатична, молекулярна.

Перспективним напрямком підвищення ефективності взаємодії ПТФЕ і наповнювача є вдосконалення операції змішування компонентів ПКМ. Під час цієї операції відбувається не тільки механічне перемішування частинок полімеру і наповнювача, але і їх активація в результаті зіткнення частинок одна об одну і стінки змішувача. Крім того, при змішуванні відбувається трибоактивація суміші [156].

Механічна активація наповнювачів проводилася у високообертovому млині МРП-1М за такими режимами:

- для волокнистих наповнювачів – при числі обертів  $n=7000 \text{ хв}^{-1}$  протягом 9 хв.;
- для дисперсних наповнювачів – при числі обертів  $n=7000 \text{ хв}^{-1}$  протягом 5 хв.

Змішування інгредієнтів композицій проводили за наступною технологічною схемою:

- механічна активація матричного ПТФЕ в дробарці МРП-1М ( $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ );
- механічна активація наповнювача за вибраним режимом;
- введення активованого ПТФЕ до активованого наповнювача (1:1 по масі) і спільне змішування ( $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ );
- введення решти рецептурної кількості активованого ПТФЕ і спільне змішування ( $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ ).

В процесі енергетичного впливу на складові композиції відбувається зростання вільної поверхневої енергії, диспергування та зміна їх форми. Механічне навантажування призводить до виникнення метастабільних станів поверхневих шарів. Всі ці явища ймовірно викликають появу на поверхні частинок наповнювачів некомпенсованих валентностей, сприяючих їх

взаємодії з матрицею, ініціюванню реакції полімеризації мономерів або утворенню хімічного зв'язку з полімерними радикалами. Одночасно з процесами активації наповнювачів проходить механохімічне руйнування макромолекул ПТФЕ з утворенням радикальних осколків. Наявність, з одного боку, активної поверхні частинок наповнювачів, а з іншого – вільного радикала макромолекули полімеру може ініціювати реакцію прищеплення полімеру до поверхні наповнювача. І хоча такі реакції з утворенням хімічних зв'язків між полімером і поверхнею наповнювача проходять лише на активних центрах та мають ймовірний характер, однак їх вклад у створення зміцненого композиційного матеріалу досить суттєвий [7].

Про посилення адгезійної взаємодії механоактивованих наповнювачів з ПТФЕ-матрицею судили по підвищенню показників міцності при розриві, так як саме ця характеристика визначає ефективність змішування вихідних інгредієнтів композиції [7].

Методами електронної мікроскопії встановлено утворення на поверхні наповнювачів стабільного проміжного шару з ПТФЕ, який «заліковує» поверхневі дефекти наповнювачів та сприяє утворенню стабільного просторого кластеру наповнювача в об'ємі матриці композиції, що дозволяє досягати максимального армуючого ефекту і, тим самим, підвищити міцнісні характеристики композита та його зносостійкість.

Електронно-мікроскопічні дослідження фрагменту ВВ показали (рис. 4.8), що характер поверхні вуглеволокна до активації (рис. 4.8, а) суттєво відрізняється від характеру поверхні елементу активованого волокна (рис. 4.8, б): структура волокна стає більш розпушеною, його площа збільшується, а це сприяє більш активній взаємодії між ПТФЕ і ВВ та підвищенню їх взаємної адгезії [157]. Ймовірно, це пов'язано з тим, що структура фрагментів ВВ має фібрилярну будову. Фібрили складаються зі стрічкоподібних графітоподібних шарів конденсованого вуглецю. Ці шари розділені між собою довгими (20–30 нм) і вузькими шпаринами (діаметр 1,5–2 нм), орієнтація яких співпадає з орієнтацією самих фібрил.

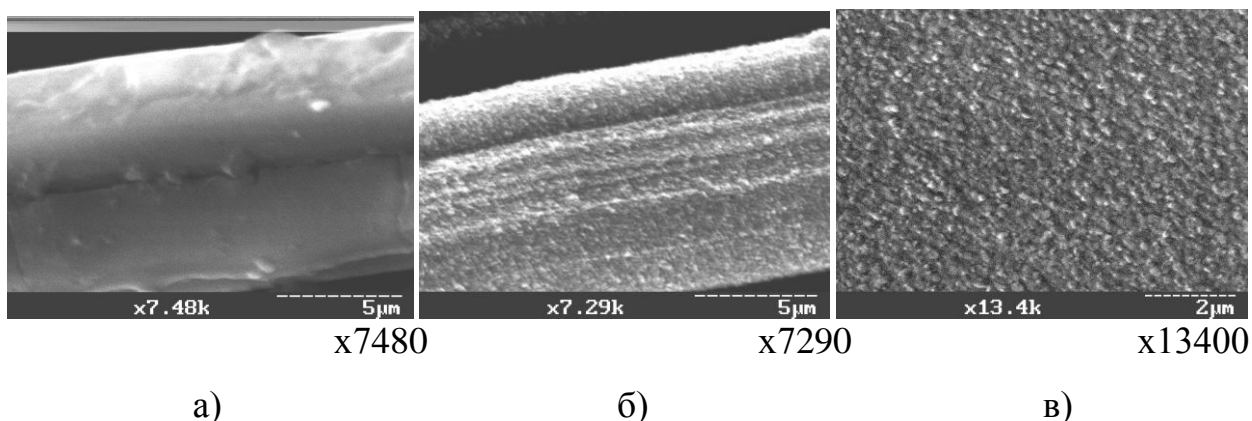


Рисунок 4.8 – Мікроструктура поверхні фрагменту ВВ до (а) та після (б, в) механічної активації (режим  $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 9 \text{ хв.}$ )

Загальний об'єм шпарин у ВВ складає від 5 до 30 %. Механічна активація фрагментів ВВ призводить до вибухового збурення цих шпарин і появи на поверхні волокна «зораного» рельєфу (рис. 4.8, в) [51]. Це повинно сприяти міжфазній взаємодії поверхонь частинок ПТФЕ зі структурно-активною поверхнею механоактивованого ВВ, завдяки чому реалізується максимально можливе число контактів сегментів ланцюгів полімеру з волокном (рис. 4.9, а).

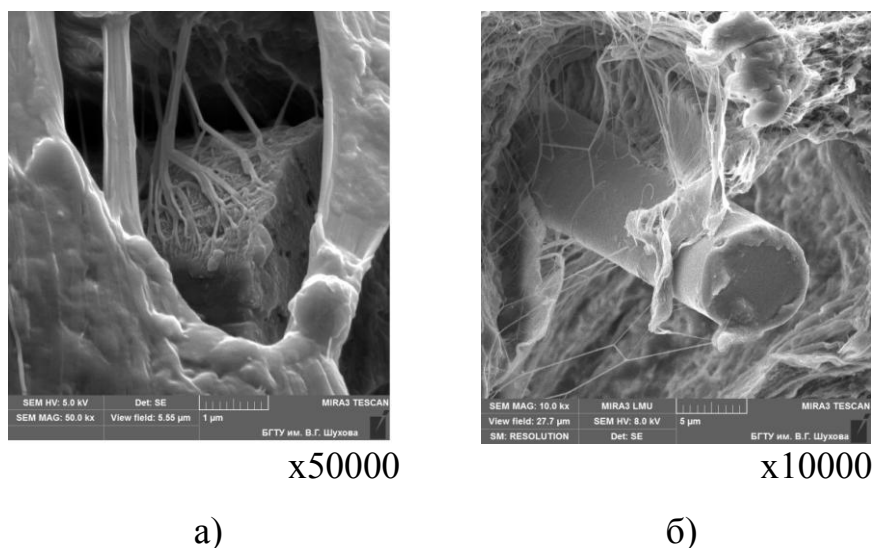


Рисунок 4.9 – Мікроструктура композиту на основі активованого ПТФЕ, наповненого: а) 20 мас. % активованими фрагментами ВВ, б) 10 мас. % активованим ВВ

Ймовірним механізмом дії впливу механоактивованих ВВ на полімер є підвищення густини структури внаслідок формування міжфазних шарів з



особливим укладанням макромолекул ПТФЕ на межі розділу «полімерна матриця – БВ» (рис. 4.9, б).

Механоактивація дисперсних наповнювачів ймовірно дозволяє сформувати специфічну НМС в граничних шарах композиту, яка сприяє адгезійній взаємодії з ПТФЕ-матрицею (рис. 4.10).

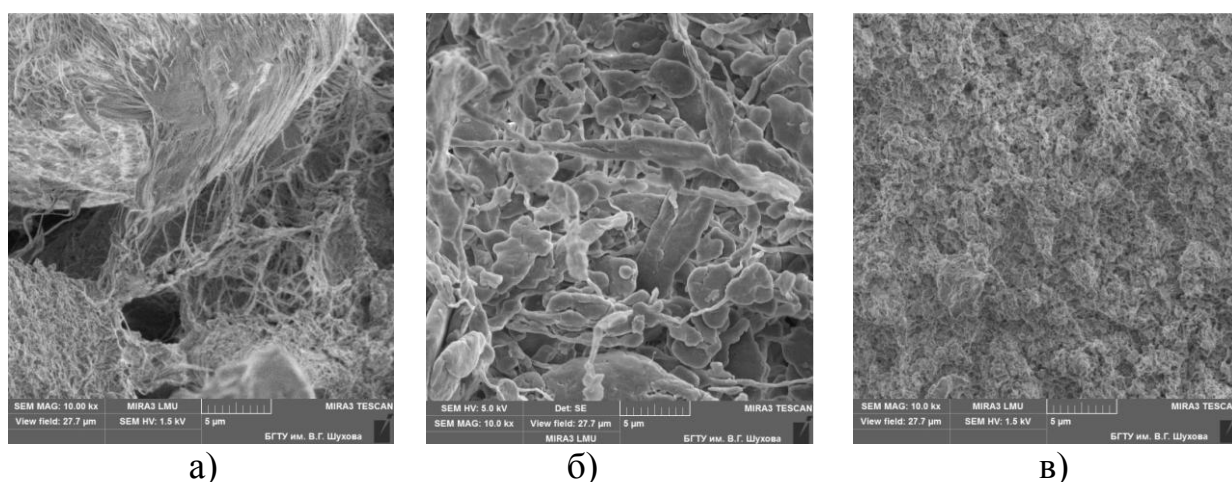


Рисунок 4.10 – Мікроструктура композиту на основі активованого ПТФЕ, наповненого активованим: а) 20 мас. % коксом, б) 2 мас. % каоліном, в) 10 мас. % графітом (x10000)

У ПТФЕ-композиті, наповненого коксом, візуально спостерігається щільний прошарок полімеру на поверхні сферичної частинки наповнювача (рис. 4.10, а). Так як розміри частинки наповнювача візуально більше у порівнянні з діаметром ядра утворених сферолітів, вони можуть бути їх центрами – на зародкоутворення впливає тільки активована поверхня коксу.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями показано, що при наповненні ПТФЕ-матриці каоліном проявляється ефект орієнтованої дії наповнювача. Він полягає у тому, що за рахунок механічної активації каоліну відбувається інтеркаляція макромолекул неполярного ПТФЕ в простір між пластинками наповнювача з підвищеним значенням некомпенсованого заряду [48]. В результаті чого частинки каоліну рівномірно розташовуються в об'ємі матриці та виступають в ролі ШЗК, формуючи сферолітну НМС композиту (рис. 4.10, б) [158]. Можливо припустити, що такі сферолітні структури ПТФЕ-композитів протидіють розвитку мікротріщин, виступаючи

як вузли, що зв'язують ділянки ланцюгів макромолекул ПТФЕ, тим самим підсилюючи жорсткість ПКМ.

Встановлено, що частинки вискодисперсного активованого графіту стають центрами сферолітів, а також розташовуються по межах їх розділу (рис. 4.10, в).

Спостерігається також деяке розпушування структури ПТФЕ-композиту, що, очевидно, пов'язано з недостатньою якістю змішування вихідних інгредієнтів.

Синергетичний ефект від застосування механічної активації як матричного ПТФЕ, так і наповнювачів перед їх змішуванням виявився у підвищенні показників експлуатаційних характеристик отриманих композитів, що опосередковано свідчить про підвищення адгезійної взаємодії «полімер – наповнювач» (табл. 4.6).

Таблиця 4.6 – Властивості композитів на основі активованих ПТФЕ та наповнювачів

| Склад композиту<br>(мас. %)       | Густина $\rho$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | Міцність<br>при розриві<br>$\sigma_{pp}$ , МПа | Відносне<br>подовження<br>$\delta$ , % | Інтенсивність<br>зношування<br>$I \cdot 10^{-6}$ ,<br>мм <sup>3</sup> /Н·м |
|-----------------------------------|---------------------------------------|--|--|--|
| 80 ПТФЕ + 20 ВВ                   | 1980/1990*                            | 22,1/24,2*                                     | 145/154*                               | 27,0/5,0*  |
| 80 ПТФЕ + 10 БВ                   | 2262/2270*                            | 19,3/19,9*                                     | 168/170*                               | 37,5/14,0*   |
| 98 ПТФЕ + 2 КС-1<br>(Просянський) | 2180/2170*                            | 16,6/17,8*                                     | 409/432*                               | 10,8/8,1*  |
| 80 ПТФЕ + 20 кокс                 | 2100/2110*                            | 17,2/18,6*                                     | 110/115*                               | 40,0/28,0*   |
| 80 ПТФЕ + 10 графіт               | 2146/2153*                            | 16,5/17,6*                                     | 118/1345*                              | 55,5/44,0*   |

Примітка: \* – в чисельнику дані для вихідних наповнювачів, а в знаменнику – після механічної активації

Аналіз отриманих результатів показав, що механічна активація як матриці, так і наповнювача сприяє значному підвищенню показників ПТФЕ-композитів, а саме:

- при наповненні 20 мас. % ВВ міцність при розриві зростає на 9,5 % і 18,6 %, відносне подовження – на 6,2 % і 28 %, зносостійкість збільшується в 5,4 рази і 6,4 рази у порівнянні з неактивованим ВВ та неактивованим ПТФЕ відповідно;

- у композиті з 10 мас. % БВ міцність при розриві зростає на 3,1 % і 6,4 %, відносне подовження – на 1,2 % і 1,8 %, зносостійкість збільшується в 2,7 рази і 3,0 рази у порівнянні з неактивованим БВ та неактивованим ПТФЕ відповідно;

- у композиті з 2 мас. % каоліну Просянського родовища міцність при розриві зростає на 7,8 % і 19,3 %, відносне подовження – на 5,6 % і 23,4 %, зносостійкість збільшується в 1,3 рази і 1,5 рази у порівнянні з неактивованим каоліном та неактивованим ПТФЕ відповідно;

- при наповненні 20 мас. % коксу міцність при розриві зростає на 8,1 % і 16,3 %, відносне подовження – на 4,5 % і 15 %, зносостійкість збільшується в 1,4 рази і 1,7 рази у порівнянні з неактивованим коксом та неактивованим ПТФЕ відповідно;

- при наповненні 10 мас. % графіту міцність при розриві зростає на 6,7 % і 12,1 %, відносне подовження – на 13,6 % і 27,6 %, зносостійкість збільшується в 1,3 рази у порівнянні з неактивованим графітом та неактивованим ПТФЕ відповідно.

Виявлено більшу ефективність використання ВВ в якості основного волокнистого наповнювача порівняно з БВ: візуально спостерігається міцніший прошарок полімеру на поверхні ВВ (рис. 4.9). При цьому зносостійкість ПТФЕ-композиту, наповненого ВВ, у 2,8 рази вище порівняно з БВ (табл. 4.6). Тому у подальших дослідях БВ буде використовуватися як других наповнювач у композитній системі «ПТФЕ – ВВ».

Одержані дані дозволяють зробити загальний висновок, що механічна активація як матриці, так і наповнювача є перспективним методом підвищення фізико-механічних та триботехнічних властивостей композитів на основі ПТФЕ.

#### 4.3 Механічне легування матричного ПТФЕ та ПТФЕ-композитів

Як відомо, використання в композиційних матеріалах ультрадисперсних наповнювачів, які беруть участь у процесах взаємодії компонентів металополімерної трибосистеми, є актуальним підходом при створенні вдосконалених машинобудівних матеріалів для вузлів тертя [34, 35, 89, 90].

У ПТФЕ-композитах на роль такого наповнювача може бути обраний УПТФЕ, перспективність застосування якого доведена [95–97, 123, 124].

Встановлено, що введення легуючої домішки «Форум» в невеликих кількостях (1–5 мас. %) до складу ПТФЕ призводить до формування надмолекулярної сферолітної структури з підвищеною густиною матеріалу (рис. 4.11).

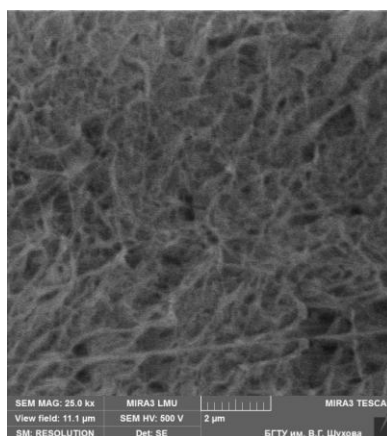


Рисунок 4.11 – Мікроструктура ПТФЕ-композиту з домішкою «Форум» (1 мас. %) (x25000)

Наявність внутрішньомолекулярних подвійних зв'язків, бічних гілок, кінцевих груп різного складу в «Форумі» призводить до підвищеної

активності при взаємодії з ПТФЕ та утворенні перенесеного шару при фрикційному контакті. Це, в свою чергу, сприяє поліпшенню зносостійкості композиту та підвищенню міцності в результаті зменшення дефектності міжфазної межі в полімерному композиті (табл. 4.7) [159, 160].

Таблиця 4.7 – Залежність властивостей легованого ПТФЕ від вмісту домішки «Форум»

| Склад композиції<br>ПТФЕ : «Форум» (мас. %) | Міцність при<br>розриві $\sigma_{pp}$ , МПа | Інтенсивність<br>зношування $I \cdot 10^{-6}$ ,<br>$\text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ |
|---|---|--|
| 100 : 0                                     | 24,8  | 610  |
| 99 : 1                                      | 20,6  | 68   |
| 98 : 2                                      | 19,1  | 70   |
| 97 : 3                                      | 18,5  | 73   |
| 96 : 4                                      | 17,8  | 76   |
| 95 : 5                                      | 16,8  | 83   |

Встановлено, що наповнення ПТФЕ домішкою «Форум» знижує його міцність при розриві на (20–48) % та підвищує зносостійкість в (7–9) разів. Зі збільшенням вмісту наповнювача з 1 до 5 мас. % міцність при розриві композиту знижується на 22,6 %, а знос зростає на 23,0 %.

Отже, додавання до полімеру 1 мас. % «Форум» забезпечує максимум міцносних та зносостійких параметрів.

Проблема забезпечення міцного міжфазного контакту між матрицею і наповнювачем в композитах на основі ПТФЕ вирішується різними способами. При використанні в якості наповнювача ВВ поширені способи, які передбачають попередню його обробку [51, 104–106]. В результаті її використання підвищується термодинамічна сумісність матриці і волокон, активність дискретних волокон в процесах взаємодії з полімерною фазою композиту.

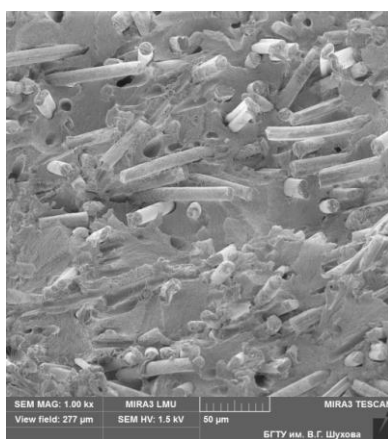
Компенсувати різницю в термодинамічних характеристиках ПТФЕ і ВВ можна також, використовуючи ПТФЕ, легований домішками «Форум».

Композицію для дослідження отримували за наступною технологічною схемою змішування інгредієнтів:

– введення легованого ПТФЕ до ВВ (1:1 по масі) і спільне змішування ( $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ );

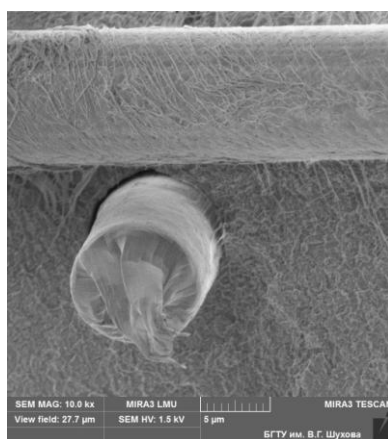
– введення решти рецептурної кількості легованого ПТФЕ до суміші і спільне змішування ( $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ ).

Дані електронної скануючої мікроскопії (рис. 4.12) свідчать про те, що в процесі змішування інгредієнтів композиції не відбувається втрата контакту між частинками «Форум» і фрагментами ВВ, формується специфічна структура, в якій кластерні утворення легованого ПТФЕ локалізуються в об'ємі агрегатів з фрагментів ВВ, забезпечуючи їх зв'язування (рис. 4.12, а). При цьому наявність у складі «Форум» олігомерної фракції сприяє адгезійному закріпленню кластерних частинок на поверхні поодиноких фрагментів ВВ і утворення міцних шарів з товщиною не більше 0,1 мкм (рисунок 4.12, б).



x1000

а)



x10000

б)

Рисунок 4.12 – Мікроструктура вуглецевоволокнистого композиту на основі легованого ПТФЕ

Частинки «Форум» розподіляються по поверхні ВВ однорідно, що забезпечує підвищення їх активності в процесах взаємодії з легованим ПТФЕ

при формуванні композиту. Внаслідок цього зменшується ймовірність утворення дефектної структури при формуванні заготовки або виробу при наступних ланках технологічних операцій отримання композиту [161].

Введення до складу композиції домішки «Форум» сприяє гомогенізації структури заготовки зі зменшенням кількості пустот і формуванням більш рівномірного розподілу фрагментів ВВ в матричному полімері, що проявляється в підвищенні сумісності вихідних компонентів та, як наслідок, зносостійкості в 3,3 рази. При цьому міцність при розриві знизилась на 30 %, відносне подовження – на 14 % (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Властивості композитів на основі легованого ПТФЕ

| Склад композиції<br>(мас. %)   | Густина<br>$\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | Міцність<br>при розриві<br>$\sigma_{pp}$ , МПа | Відносне<br>подовження<br>$\delta$ , % | Інтенсивність<br>зношування<br>$I \cdot 10^{-6}$ , мм <sup>3</sup> /Н·м |
|--------------------------------|---------------------------------------|--|--|---|
| 80 ПТФЕ + 19 ВВ +<br>1 «Форум» | 2030                                  | 18,5   | 135                                    | 1,05  |
| 80 ПТФЕ + 20 ВВ                | 1990                                  | 24,2   | 154                                    | 3,50  |

Підвищення зносостійкості композиту можна пояснити тим, що частинки «Форум» виступають як інгібітори зносу при контакті з матеріалом контртіла. Розташовуючись у нерівностях поверхні контртіла, вони утворюють плівку перенесення, завдяки якій зменшується знос під час тертя. Зниження міцносних характеристик композиту ймовірно пов'язано зі збільшенням дефектності заготовки при змішуванні вихідних компонентів.

Таким чином, завдяки підвищеній міцності та зносостійкості легований ПТФЕ може використовуватись для деталей вузлів тертя енергетичного, хімічного та спеціального обладнання чи як матричний полімер для виготовлення композицій з високими фізико-механічними властивостями.

#### 4.4 Висновки до розділу 4

1. Досліджено різні технологічні прийоми підвищення адгезійної взаємодії між інгредієнтами ПТФЕ-композитів. Показано перспективність використання механічної активації не тільки матриці, але й наповнювачів різної хімічної природи (ВВ, БВ, каоліну, коксу, графіту) для підвищення експлуатаційних характеристик композитів.

2. У композитів на основі активованого ПТФЕ міцність при розриві, в середньому, підвищується на 12,5 %, відносне подовження – 19 %, зносостійкість – на 18 % у порівнянні з неактивованим ПТФЕ. При цьому виявлена більша ефективність використання ВВ порівняно з БВ, що підтверджується як даними електронної мікроскопії, так і рівнем експлуатаційних характеристик. Невисокі значення експлуатаційних властивостей ПТФЕ-композиту з каоліном обумовлені значно низькою адгезійною здатністю наповнювача і очевидно, потребують додаткових технологічних прийомів для її підвищення.

3. Знайдені оптимальні концентрації наповнювачів різної хімічної природи, при яких досягається утворення більш однорідної структури ПТФЕ-композиту, яка забезпечує високі експлуатаційні властивості: при 20 мас. % наповненні ПТФЕ фрагментами ВВ міцність при розриві композиту складає 22,1 МПа, відносне подовження – 145 %, інтенсивність зношування –  $27 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м; 10 мас. % вміст БВ у композиті забезпечує отримання наступних значень експлуатаційних показників: міцність при розриві – 19,3 МПа, відносне подовження – 168 %, інтенсивність зношування –  $37,5 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м; при 2 мас. % каоліну КС-1 Просянського родовища міцність при розриві композиту складає 16,6 МПа, відносне подовження – 409 %, інтенсивність зношування –  $10,8 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м; при вмісті 20 мас. % коксу досягається максимум значення зносостійкості при необхідному рівні механічних властивостей: міцність при розриві – 17,2 МПа, відносне подовження – 110 %, інтенсивність зношування –  $40 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м;



(5–10) мас. % графіту прийнято як критичну концентрацію, при якій міцність при розриві становить (16,5–20,0) МПа, відносне подовження – (118–160) %, інтенсивність зношування –  $(52–64) \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м.

4. Встановлено, що визначальним фактором підвищення комплексу експлуатаційних властивостей ПТФЕ-композитів є формування сферолітної НМС композитів під впливом активних частинок дисперсних наповнювачів (каолін, графіт, УПТФЕ) виконуючих роль зародків кристалізації. Такі сферолітні структури ПТФЕ-композитів протидіють розвитку мікротріщин, виступаючи як вузли, які зв'язують ділянки ланцюгів макромолекул ПТФЕ, тим самим підсилюючи жорсткість ПКМ. Методами електронної мікроскопії встановлено утворення на поверхні волокнистого (ВВ, БВ) і дисперсного (кокс) наповнювача стабільного проміжного шару з ПТФЕ, який «заліковує» поверхневі дефекти наповнювача та сприяє утворенню стабільного просторого кластеру наповнювача в об'ємі матриці композиції, що дозволяє досягати максимального армуючого ефекту і, тим самим, підвищити міцнісні характеристики композиту та його зносостійкість.

5. Механічна активація наповнювачів сприяє суттєвому підвищенню показників ПТФЕ-композитів: при наповненні 20 мас. % ВВ міцність при розриві зростає на 9,5 % і 18,6 %, відносне подовження – на 6,2 % і 28 %, зносостійкість збільшується в 5,4 рази і 6,4 рази; у композиті з 10 мас. % БВ міцність при розриві зростає на 3,1 % і 6,4 %, відносне подовження – на 1,2 % і 1,8 %, зносостійкість збільшується в 2,7 рази і 3,0 рази; у композиті з 2 мас. % каоліну міцність при розриві зростає на 7,8 % і 19,3 %, відносне подовження – на 5,6 % і 23,4 %, зносостійкість збільшується в 1,3 рази і 1,5 рази; при наповненні 20 мас. % коксу міцність при розриві зростає на 8,1 % і 16,3 %, відносне подовження – на 4,5 % і 15 %, зносостійкість збільшується в 1,4 рази і 1,7 рази; при наповненні 10 мас. % графіту міцність при розриві зростає на 6,7 % і 12,1 %, відносне подовження – на 13,6 % і 27,6 %, зносостійкість збільшується в 1,3 рази у порівнянні з неактивованим наповнювачем та неактивованим ПТФЕ відповідно.

6. Механічне легування матричного ПТФЕ сухою домішкою УПТФЕ марки «Форум» призводить до підвищеної активності при взаємодії інгредієнтів та утворення перенесеного шару при фрикційному контакті за рахунок наявності внутрішньомолекулярних подвійних зв'язків, бічних гілок, кінцевих груп різного складу в наповнювачі. При цьому зі збільшенням вмісту домішки з 1 до 5 мас. % міцність при розриві знижується на 22,6 %, а знос зростає на 23,0 %. Наповнення полімеру 1 мас. % «Форум» забезпечує зменшення дефектності міжфазної межі в полімерному композиті і максимум міцносних та зносостійких параметрів. Введення до складу композиції «ПТФЕ – ВВ» домішки «Форум» сприяє гомогенізації структури заготовки зі зменшенням кількості пустот і формуванням більш рівномірного розподілу фрагментів ВВ в матричному полімері, що проявляється в підвищенні сумісності вихідних компонентів та, як наслідок, зносостійкості в 3,3 рази.

## **РОЗДІЛ 5**

### **ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПТФЕ-КОМПОЗИТІВ**

Оптимізація технологічних режимів виготовлення і переробки ПТФЕ-композитів із застосуванням доступного обладнання дозволяє досягти економічно значущих результатів і збільшити їх конкурентоспроможність в номенклатурі аналогів. Важливою обставиною такого підходу до технології ПТФЕ-композитів є реалізація принципу «розумної достатності» при виборі складу, співвідношення компонентів, технології виготовлення матеріалу і переробки його в вироби із заданими експлуатаційними характеристиками.

Подібний підхід дозволяє забезпечити оптимальне поєднання деформаційно-міцнісних, триботехнічних характеристик виробу, а також техніко-економічних і технологічних параметрів та створити виробництво матеріалів, адаптованих до конкретних умов промисловості і практичного застосування.

В даному розділі представлені результати досліджень впливу бінарного наповнювача на структуру та експлуатаційні властивості ПТФЕ-матриці, оптимізацію складів ПКМ на основі ПТФЕ з наповнювачами різної хімічної природи та практичного випробування розроблених ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами.

#### **5.1 ПКМ з бінарними наповнювачами**

Комбінування різних видів наповнювачів в ПКМ у відповідних пропорціях дозволяє надавати цим матеріалам характеристики, що відрізняють їх від композитів, модифікованих лише одним видом наповнювача [3, 6, 7, 32–34, 43, 51, 84]. Взаємодія в складі композитів різних наповнювачів з полімером та одного з одним призводить до появи нових

властивостей матеріалу, які неможливо було б отримати введенням якогось одного інгредієнта [162].

Волокнисті наповнювачі знижують дальнюдію зародження тріщини в об'ємі композиту, а дисперсні – підвищують енергетичний поріг утворення тріщини (руйнування). Тому при створенні ПКМ на основі ПТФЕ, що містять волокнисті і дисперсні наповнювачі, слід дотримуватися співвідношення, при якому вміст дисперсного модифікатора буде не більше, а волокнистого – не менше 10 мас. % [7, 163].

Наступним технологічним прийомом для підвищення адгезійної взаємодії на межі розділу компонентів ПТФЕ ПКМ є введення в активовану матрицю активованого бінарного наповнювача різної природи.

На механізми структурування композитів на основі ПТФЕ на різних рівнях впливає енергетичний стан поверхні частинок наповнювача. Розташовуючись у просторі матричного полімеру, останній здатний виявляти функції структуроутворюючого компонента, що змінює розміри і число НМС, які формують кристалічну фазу матеріалу [22–24]. Змінюючи енергетичні параметри частинок наповнювача, використовуючи механохімічний вплив [28], можливо управляти кінетикою процесів структурування граничних шарів, що визначають параметри деформаційно-міцнісних і триботехнічних характеристик композитів на основі ПТФЕ.

Склади досліджуваних композитів приведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Склади розроблених ПТФЕ-композитів з активованими інгредієнтами

| № зразка | Склад композиції (мас. %) |
|----------|---------------------------|
| 1        | 2                         |
| 1        | 80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 БВ    |
| 2        | 80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 БВ   |
| 3        | 80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 БВ    |
| 4        | 75 ПТФЕ + 20 ВВ + 5 БВ    |

Продовження табл. 5.1

| 1  | 2                           |
|----|-----------------------------|
| 5  | 80 ПТФЕ + 18 ВВ + 2 каолін  |
| 6  | 80 ПТФЕ + 16 ВВ + 4 каолін  |
| 7  | 80 ПТФЕ + 14 ВВ + 6 каолін  |
| 8  | 80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 кокс    |
| 9  | 80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 кокс   |
| 10 | 80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 кокс    |
| 11 | 80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 графіт  |
| 12 | 80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 графіт |
| 13 | 80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 графіт  |
| 14 | 80 ПТФЕ + 20 ВВ (контроль)  |

Змішування інгредієнтів композиції здійснювали за наступною технологічною схемою:

- механічна активація матричного ПТФЕ у високообертовому млині МРП-1М ( $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ );
- механічна активація волокнистого наповнювача у високообертовому млині МРП-1М ( $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 9 \text{ хв.}$ );
- механічна активація дисперсного наповнювача у високообертовому млині МРП-1М ( $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ );
- введення активованого ПТФЕ до активованого волокнистого наповнювача (1:1 по масі) і спільне змішування ( $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ );
- введення активованого ПТФЕ до активованого дисперсного наповнювача (1:1 по масі) і спільне змішування ( $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ );
- введення решти рецептурної кількості активованого ПТФЕ до суміші з п. 4 і п. 5 та їх спільне змішування (1:4 по масі) ( $n = 7000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ ).

Матеріал для порівняння (№ 14) отримували за технологією з п. 4.2 дисертаційної роботи.

Структурно-фазовий стан розроблених композитів і вплив наповнювачів різної природи досліджували методом рентгеноструктурного аналізу. Його застосування дозволяє отримати інформацію про структурну організацію ПТФЕ та вплив на неї наповнювачів.

Встановлено, що при введенні бінарного наповнювача в матрицю відбувається процес структурної самоорганізації трьохкомпонентної системи (матриця + волокно + дисперсний наповнювач) в умовах механічної активації її інгредієнтів та спікання спресованої композиції вище температури плавлення кристалічної фази. В результаті цього формується аморфно-кристалічна НМС зі зменшеними розмірами кристалітів, що підтверджується даними РСА (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Розміри кристалітів по Шерреру і ступінь кристалічності розроблених композитів

| $d$ , нм      | 0,719 | 0,490 | 0,360 | 0,2835 | 0,2455 | 0,2423 | 0,2184 | $DC$  |
|---------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| $2\theta$ , ° | 14,3  | 21,0  | 28,9  | 36,8   | 42,7   | 43,3   | 48,3   |       |
| 1             | 2     | 3     | 4     | 5      | 6      | 7      | 8      | 9     |
| Ф4ВВ5ВВ15     | 43,1  | 31,5  | –     | 38,9   | 28,2   | 43,1   | 43,5   | 0,370 |
| Ф4ВВ10ВВ10    | 48,1  | 32,6  | 51,5  | 34     | 40,1   | 41,1   | 40,5   | 0,467 |
| Ф4ВВ15ВВ5     | 35,6  | 30,3  | 40,6  | 32,6   | 40,6   | –      | 45,7   | 0,493 |
| Ф4ВВ20ВВ5     | 40,0  | 30,4  | 50,6  | 36,2   | 34,1   | 41,3   | 38,8   | 0,403 |
| Ф4ВВ18КС2     | 45,8  | 27,4  | 35,2  | 32,5   | 38,2   | 41,1   | 37,1   | 0,392 |
| Ф4ВВ16КС4     | 44,2  | 28,8  | 47,5  | 31,8   | 56,1   | 37,0   | 36,7   | 0,347 |
| Ф4ВВ14КС6     | 36,0  | 28,1  | 39,2  | 41,3   | –      | 36,7   | 36,9   | 0,480 |
| Ф4ВВ15К5      | 52,3  | 30,3  | 49,5  | 30,9   | –      | 34,9   | 41,3   | 0,324 |
| Ф4ВВ10К10     | 44,0  | 28,6  | 50,0  | 26,9   | 36,8   | 36,7   | 36,9   | 0,497 |
| Ф4ВВ5К15      | 40,4  | 29,0  | 45,1  | 26,7   | 49,6   | 43,7   | 40,4   | 0,489 |
| Ф4ВВ15Гр5     | 35,2  | 31,8  | 35,4  | 29,5   | 57,4   | 45,0   | 41,6   | 0,418 |

Продовження табл. 5.2

| 1          | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9     |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Ф4ВВ10Гр10 | 42,7 | 27,7 | 43,5 | 30,1 | 52,0 | 40,0 | 43,3 | 0,454 |
| Ф4ВВ5Гр15  | 42,6 | 27,8 | 52,9 | 45,6 | 89,7 | 41,5 | 40,1 | 0,422 |
| Ф4ВВ20     | 40,0 | 29,6 | 51,2 | 31,4 | 64,7 | 40,3 | 44,6 | 0,406 |

Середній розмір кристалітів  $L$ , визначений за формулою Шеррера, становить для чистого ПТФЕ  $\sim 64$  нм, а для наповненого змінюється в межах 35–60. Це може бути пояснено перетворенням НМС матриці, що складається з протяжних «стрічок», характерних для ПТФЕ, в структуру з меншими розмірами упорядкованих областей.

Встановлено, що концентраційна залежність ступеня кристалічності (DC) ПТФЕ-композитів з бінарним наповнювачем має складний характер:

1) зі зменшенням вмісту ВВ до 5 мас. % (при збільшенні вмісту ВВ до 15 мас. % відповідно) ступінь кристалічності збільшується з досягненням максимального значення ( $DC = 0,493$ ) при 15 мас. % ВВ і 5 мас. % БВ. Підвищення концентрації ВВ на 5 мас. % при сталому вмісті БВ 5 мас. % веде до зменшення DC до значення 0,403.

2) у концентраційному діапазоні збільшення наповнення каоліном від 2 до 4 мас. % (при зменшенні вмісту ВВ від 18 до 16 мас. % відповідно) ступінь кристалічності лінійно зменшується. При наповненні 6 мас. % каоліном і 14 мас. % ВВ ступінь кристалічності збільшується ( $DC = 0,480$ ).

3) зі збільшенням вмісту коксу від 5 до 10 мас. % (при зменшенні вмісту ВВ від 15 до 10 мас. % відповідно) ступінь кристалічності збільшується з досягненням максимального значення ( $DC = 0,497$ ) при 10 мас. % ВВ і 10 мас. % коксу. Підвищення концентрації коксу на 5 мас. % при зменшенні вмісту ВВ на 5 мас. % веде до зменшення DC до значення 0,487.

4) у разі наповнення ПТФЕ-композитів з ВВ графітом спостерігається ідентична картина впливу концентрації дисперсного наповнювача (коксу) на ступінь кристалічності ПТФЕ, хоча значення ДС в разі наповнення графітом дещо менші.

В інтервалі бреггівських кутів відбиття  $2\theta = 10\text{--}30^\circ$  зосереджені відомості про структуру ПТФЕ-матриці матеріалів: два гало обумовлені аморфною фазою, а рефлекс при  $2\theta = 21^\circ$  викликаний наявністю кристалічної фази. Наявність гало вказує на те, що аморфна фаза матриці розсіює рентгенівські промені не дифузійно, як повністю неупорядкована система, а відповідно з наявністю в ній «далекого» порядку. Аморфну складову такої матриці можна характеризувати середнім міжплощинною відстанню  $d$ . Частинки каоліну розташовуються переважно в аморфних областях матричного ПТФЕ, про що свідчать результати дифрактограм (рис. 5.1).

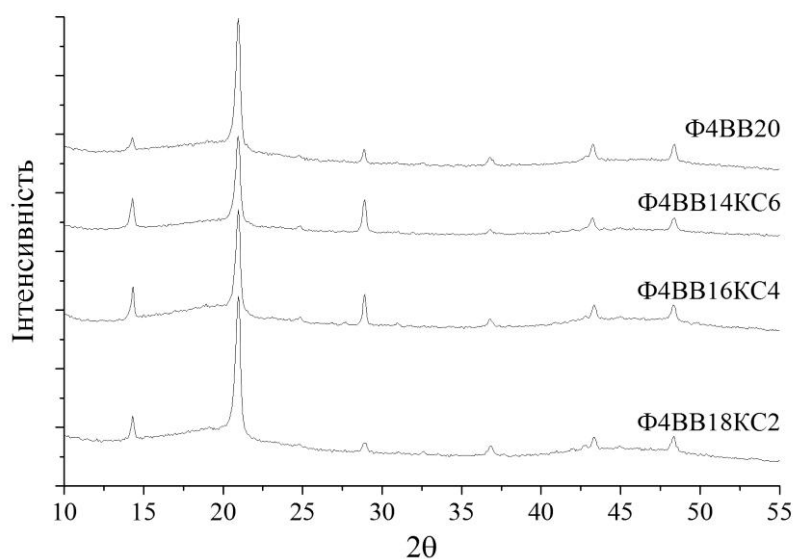


Рисунок 5.1 – Дифрактограма ПТФЕ-композитів, наповнених бінарним і волокнистим наповнювачем

В цілому, дослідження НМС наповнених матеріалів на основі ПТФЕ показало, що по аналогії з вихідним полімером при оптимальній концентрації наповнювачів в аморфній фазі зберігається пошарове розташування молекул останнього. Це свідчить про те, що при певному рівні зовнішнього



енергетичного впливу кристалічна фаза ПТФЕ, переходячи в аморфну, самоорганізується в нову, відносно впорядковану структуру.

Наявність відмінностей в НМС ПТФЕ при введення різних наповнювачів істотно впливає на їх фізико-механічні та триботехнічні властивості. Синергетичний ефект від застосування механічної активації матриці, наповнювачів, їх змішування за двостадійним режимом, а також використання бінарного наповнювача різної природи знайшов відображення у підвищенні показників експлуатаційних властивостей розроблених ПТФЕ-композитів (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Фізико-механічні та триботехнічні властивості розроблених ПТФЕ-матеріалів

| № зразка | Склад композиту<br>(мас. %) | Густина $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | Міцність при<br>розриві $\sigma_{\text{рр}}$ , МПа | Відносне<br>подовження $\delta$ , % | Інтенсивність<br>зношування $I \cdot 10^{-6}$ ,<br>мм <sup>3</sup> /Н·м | Коефіцієнт тертя |
|----------|-----------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|---|------------------|
| 1        | 2                           | 3                                  | 4  | 5                                   | 6   | 7                |
| 1        | 80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 БВ      | 2279                               | 19,7   | 85                                  | 2,10  | 0,29             |
| 2        | 80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 БВ     | 2269                               | 20,0   | 100                                 | 1,35  | 0,25             |
| 3        | 80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 БВ      | 2149                               | 17,4   | 95                                  | 1,30  | 0,25             |
| 4        | 75 ПТФЕ + 20 ВВ + 5 БВ      | 2135                               | 16,7   | 90                                  | 1,20  | 0,25             |
| 5        | 80 ПТФЕ + 18 ВВ + 2 каолін  | 2084                               | 10,7   | 115                                 | 1,25  | 0,25             |
| 6        | 80 ПТФЕ + 16 ВВ + 4 каолін  | 2106                               | 12,9   | 120                                 | 1,15  | 0,24             |
| 7        | 80 ПТФЕ + 14 ВВ + 6 каолін  | 2213                               | 18,7   | 125                                 | 0,85  | 0,24             |
| 8        | 80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 кокс    | 2104                               | 15,2   | 95                                  | 1,25  | 0,26             |
| 9        | 80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 кокс   | 2053                               | 21,3   | 110                                 | 1,45  | 0,27             |
| 10       | 80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 кокс    | 2144                               | 19,1   | 116                                 | 1,20  | 0,26             |
| 11       | 80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 графіт  | 1706                               | 17,3   | 75                                  | 1,20  | 0,26             |

Продовження табл. 5.3

| 1  | 2                           | 3    | 4    | 5   | 6    | 7    |
|----|-----------------------------|------|------|-----|------|------|
| 12 | 80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 графіт | 1928 | 9,7  | 45  | 5,08 | 0,28 |
| 13 | 80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 графіт  | 1944 | 6,7  | 30  | 9,18 | 0,29 |
| 14 | 80 ПТФЕ + 20 ВВ (контроль)  | 1990 | 24,2 | 154 | 5,00 | 0,26 |

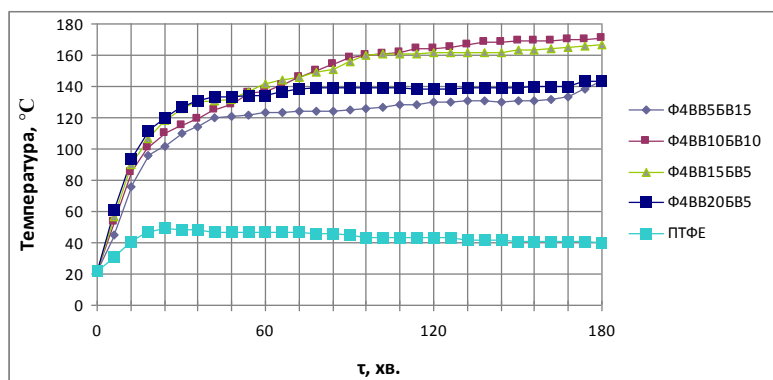
Встановлено, що найкращі експлуатаційні показники спостерігаються при наступних концентраціях інгредієнтів (мас. %): 1) по 10 ВВ і 10 БВ; 2) 14 ВВ і 6 каоліну; 3) 5 ВВ і 15 коксу; 4) 15 ВВ і 5 графіту.

Вплив наповнювачів різної хімічної природи на процеси тертя та зношування ПТФЕ-композитів оцінювався по зміні температури поверхні тертя системи «ПТФЕ-композит – контртіло» в залежності від їх концентрації та тривалості випробування на знос.

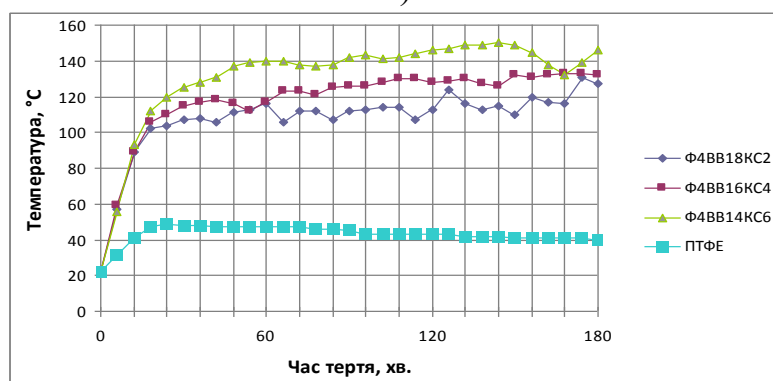
Випробування проводили при критичних режимах тертя без охолодження задля встановлення максимальної працездатності розроблених композитів (рис. 5.2).

Показано, що активований ненаповнений ПТФЕ зношується рівномірно у всьому часовому інтервалі у відносно невисокому температурному діапазоні (40–50) °С.

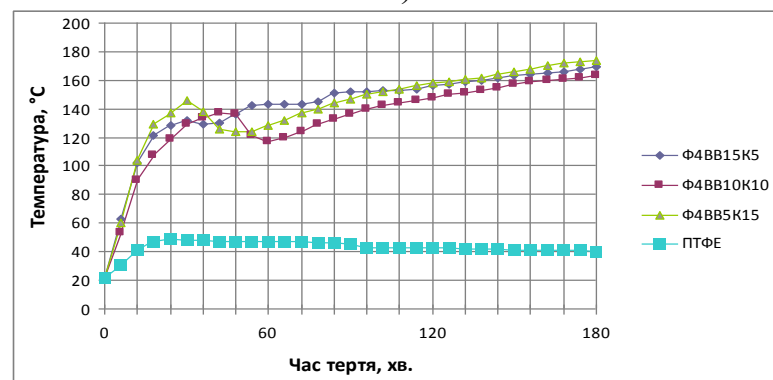
Інша картина спостерігається при терті наповненого ПТФЕ: у ПТФЕ-композитів з комбінованим волокнистим наповнювачем (рис. 5.2, а) процес припрацювання завершується протягом (30–60) хв., після чого трибосистема переходить у рівноважний стан зі стабільним значенням температури (120–170) °С. Лінійної залежності від вмісту волокна на температурний діапазон в процесі випробування не простежується. Найменше значення інтенсивності зношування зафіксовано при вмісті 20 мас. % ВВ та 5 мас. % БВ в діапазоні середніх температур (130–140) °С.



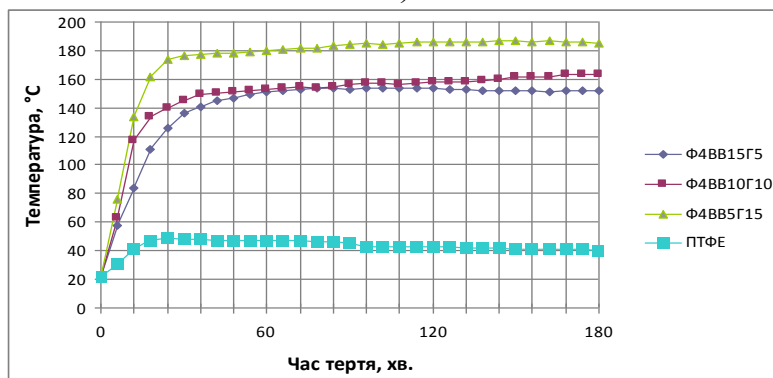
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.2 – Залежність температури поверхні тертя системи «ПТФЕ-композит – контртіло» від тривалості випробування на знос в залежності від виду і концентрації наповнювачів

Трибосистема з композитами, наповненими ВВ та каоліном (рис. 5.2, б) знаходиться у нерівноважному стані протягом всього часу випробування; зі збільшенням концентрації останнього від 2 до 6 мас. % інтенсивність зношування з підвищенням температури (від 100 до 150 °С) зменшується на 47 %.

У ПТФЕ-композитів, наповнених ВВ та коксом, процес припрацювання завершується протягом (30–90) хв. З підвищенням температури в зоні тертя від 130 до 160 °С інтенсивності зношування ПТФЕ-композитів знижується на 16 % (рис. 5.2, в).

Збільшення концентрації графіту (рис. 5.2, г) супроводжується лінійним підвищенням від 140 до 180 °С температури в зоні тертя та інтенсивності зношування ПТФЕ-композитів в 7,65 разів.

Отже, температура при зношуванні ПТФЕ-композитів відіграє подвійну роль. З одного боку, з її підвищенням в зоні тертя зростає енергія теплових флуктуацій, що повинно сприяти збільшенню інтенсивності зношування. З іншого боку, ріст температури послаблює вплив навантаження на енергетичний бар'єр терморуїнування, тим самим збільшуючи його. Так як в цілому інтенсивність зношування зменшується з підвищенням температури, то очевидно, що другий механізм впливу температури на знос ПТФЕ-композитів переважає.

Зниження коефіцієнта тертя пов'язане, з одного боку, зі зменшенням сил зчеплення поверхонь, що контактують, при підвищенні температури; а з іншого боку – з впливом температури на реологічні властивості плівки ПТФЕ, яка присутня на поверхні контртіла у процесі тертя.

Важливе значення при використанні композитів на основі ПТФЕ в ущільнюючих вузлах має знос контртіла. У випадку ущільнюючих елементів компресорів – це поверхня циліндра поршневої групи та поверхня штока сальникового ущільнення.

Проведене дослідження впливу виду та концентрації наповнювача ПТФЕ-композиту на шорсткість контртіла показало, що за показником шорсткості контртіла зі сталі 45 ( $R_a = 0,72$  мкм), викликаного контактною взаємодією розроблених композитів, вони розташовуються в межах допустимої розбіжності (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Вплив виду та концентрації наповнювача ПТФЕ-композиту на шорсткість контртіла

| Склад композиту<br>(мас. %) | Значення показника $R_a$ , мкм |          |          |               |
|-----------------------------|--------------------------------|----------|----------|---------------|
|                             | $R_{a1}$                       | $R_{a2}$ | $R_{a3}$ | $R_{a_{ср.}}$ |
| 80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 БВ      | 2,15                           | 2,40     | 1,10     | 1,88          |
| 80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 БВ     | 1,20                           | 1,30     | 1,60     | 1,37          |
| 80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 БВ      | 2,00                           | 1,70     | 1,80     | 1,83          |
| 75 ПТФЕ + 20 ВВ + 5 БВ      | 1,00                           | 1,45     | 1,30     | 1,25          |
| 80 ПТФЕ + 18 ВВ + 2 каолін  | 1,10                           | 1,40     | 1,00     | 1,17          |
| 80 ПТФЕ + 16 ВВ + 4 каолін  | 2,50                           | 2,20     | 2,40     | 2,37          |
| 80 ПТФЕ + 14 ВВ + 6 каолін  | 1,40                           | 1,10     | 1,55     | 1,35          |
| 80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 кокс    | 1,50                           | 1,60     | 1,20     | 1,43          |
| 80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 кокс   | 1,80                           | 1,55     | 1,60     | 1,65          |
| 80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 кокс    | 2,80                           | 2,50     | 2,60     | 2,63          |
| 80 ПТФЕ + 15 ВВ + 5 графіт  | 1,80                           | 1,50     | 1,50     | 1,60          |
| 80 ПТФЕ + 10 ВВ + 10 графіт | 2,30                           | 1,80     | 1,80     | 1,97          |
| 80 ПТФЕ + 5 ВВ + 15 графіт  | 2,30                           | 1,70     | 2,00     | 2,00          |
| 80 ПТФЕ + 20 ВВ (контроль)  | 1,40                           | 1,00     | 1,00     | 1,13          |

Мінімальне значення шорсткості контртіла при терті з ПТФЕ-композитом, наповненим 20 % ВВ, складає 1,13 мкм, максимальне – при терті з ПТФЕ-композитом, наповненим 5 % ВВ і 15 % коксом, складає 2,63 мкм. Це пояснюється тим, що ВВ у процесі тертя шліфують поверхню контртіла, згладжуючи шорсткість і контртіла, і поверхню композиту, тим самим

підвищуючи зносостійкість композиту, кокс виступає абразивом для контртіла.

Корелюючого зв'язку між шорсткістю контртіла та зносостійкістю композиту не виявлено. Ці показники залежать від правильно підібраної концентрації використовуваних наповнювачів.

Аналіз мікроструктур поверхонь тертя показує, що для композиту, наповненого тільки ВВ (рис. 4.2, а) сліди зношування глибші, спостерігаються борозни знеміцнення матеріалу, які відсутні на поверхні композиту з бінарним наповнювачем (рис. 5.3).

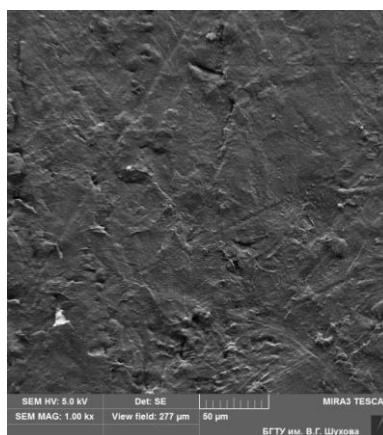


Рисунок 5.3 – Мікроструктура поверхні тертя ПТФЕ-композиту, наповненого 14 мас. % ВВ та 6 мас. % каоліну (x1000)

Відбувається синергетичне підвищення зносостійкості останнього внаслідок сприйняття контактних навантажень елементами ВВ, а також зниження коефіцієнта тертя й утворення плівки перенесення на контртілі за рахунок включень каоліну. На руйнування такої структури потрібно значно більше енергетичних затрат, що сприяє збільшенню зносостійкості композиту в 6, 717 і 1333 рази порівняно з ПТФЕ, наповненим тільки ВВ, механоактивованим ненаповненим та вихідним ПТФЕ відповідно.

Таким чином, показано, що введення до складу матричного ПТФЕ ВВ, ВВ, каоліну, коксу і графіту може призвести до істотної зміни структури поверхонь тертя з переорієнтацією поверхневих шарів ПКМ в напрямку ковзання. Сформовані під дією сил тертя структурні утворення, що

складаються з ПТФЕ і наповнювачів, локалізують зсувні деформації і захищають матеріал від зношування.

## **5.2 Оптимізація складу ПКМ на основі ПТФЕ з наповнювачами різної хімічної природи**

Інтенсивність зношування ПКМ суттєво залежить від механічних властивостей, природи, структури і розмірів частинок матриці та наповнювачів, структури матеріалу композиту, його твердості, міцності, пружності, рівня зовнішньосилової дії на контакті «композит – контртіло» [164].

Ефект зміцнення полімеру наповнювачами при зношуванні спостерігається тільки для деяких полімерів і наповнювачів [7, 165]. Дійсна структура антифрикційного композитного матеріалу є складною, має випадковий характер. Пряме обчислення властивостей композиту є складним математичним завданням, тому що невідома геометрія і фізичні властивості поверхні розділу матриці з частинками наповнювачів.

Процес виготовлення зносостійкого полікомпонентного матеріалу забезпечений незначною керованою інформацією. Тільки показників властивостей наповнювачів і матриці, їх концентрації і геометричної форми недостатньо для точного та надійного передбачення властивостей проєктованого полімерного композиту. Така мала інформативність при проєктуванні композиту з наперед заданими властивостями вимагає надійних методів теоретичних та експериментальних досліджень композитних матеріалів. До таких методів відноситься варіаційний, який веде до границь ефективних властивостей [166, 167].

Зношування композиту залежить від того, наскільки ефективно мікроструктура композитного матеріалу може чинити опір різним процесам відділення матеріалу. Головний внесок у величину зносу забезпечує

послідовність пластичних деформацій і розрив у тонкому шарі поверхні. Розподіл поглинаючої активним шаром енергії зумовлює кінетику накопичення пошкоджень і руйнувань та зміну фрикційних характеристик.

Полімерний матеріал повинен мати високі стійкість до в'язкопружної та пластичної деформацій, твердість і межу текучості та, в той же час, деформуватися пластично. Таким чином, виникає завдання розрахунків механічних характеристик трикомпонентних полімерних композитів з бінарним наповнювачем за властивостями вихідних інгредієнтів.

У багатьох роботах [165–169] основними критеріями зносостійкості при зношуванні приймаються механічні характеристики матеріалу, які визначаються експериментально.

Аналіз цих робіт свідчить, що зносостійкість полімерних композитів обумовлена його фізико-механічними, реологічними та деформаційно-міцнісними характеристиками властивостей. Тому, розробка критерію оптимізації наповненого полімеру за цими характеристиками, які би визначалися теоретично за властивостями вихідних інгредієнтів на технологічній стадії виготовлення композиту, має практичне значення, так як дозволяє скоротити високовартісні експериментальні роботи.

Пропонується використовувати в якості характеристики, що описує здатність матеріалу до зносу при терті, відношення його твердості  $H$  до модуля пружності  $E$  [167] або твердість замінюють в'язкістю [170].

Одним із шляхів вирішення поставленої задачі є встановлення функціональних залежностей фізико-механічних властивостей композитного матеріалу від об'ємного складу, схеми розташування, геометричної форми та фізико-механічних характеристик компонентів, з яких він складається. Такого роду дослідження потребують розв'язку крайових задач механіки композитних матеріалів, що описують ті чи інші процеси деформування.

Інший підхід, що й застосовується в даній роботі, дозволяє застосувати варіаційні принципи механіки твердого тіла та сформулювати



крайові задачі у вигляді умови мінімальності певного функціонала  $\Phi(u)$  на множині кінематично можливих переміщень  $u$  або їх швидкостей [171, 172]. Такий підхід є відображенням фундаментального енергетичного принципу, який стверджує, що деякий функціонал енергетичного типу приймає мінімальне значення тільки на значеннях змінних, які представляють собою рішення крайової задачі, на відміну від значень функціоналу для інших «допустимих» значень цих змінних.

Основними структурами для досліджень визначимо трикомпонентні композитні матеріали, структуру яких складають матриця (ПТФЕ), статистично однорідно армована включеннями різноманітної геометричної форми (рис. 5.4).

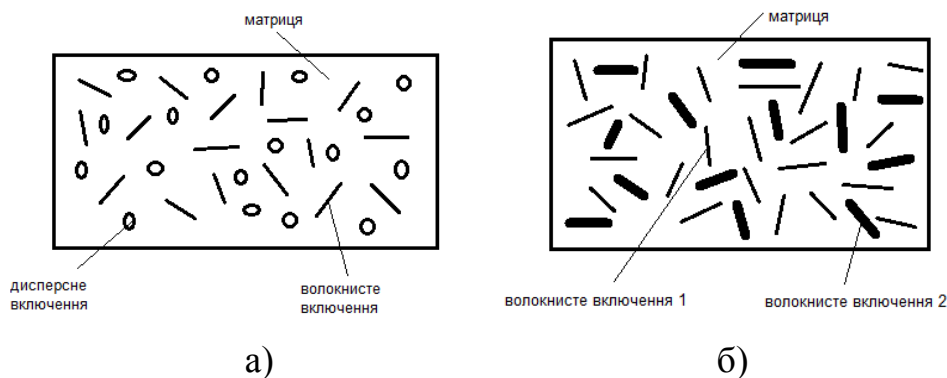


Рисунок 5.4 – Структура трикомпонентного матеріалу на основі ПТФЕ, наповненого: а) дисперсними та волокнистими включеннями; б) волокнистими включеннями двох видів

Завдання полягає в проектуванні композитних матеріалів різної структури, що поєднують необхідні властивості пружності, в'язкості, пластичності з високою зносостійкістю, що забезпечує можливість застосування цих матеріалів для виробів, що працюють у вузлах тертя.

В якості характеристики, що описує здатність композитного матеріалу до зносу, виберемо критерій узгодження пружних і пластичних властивостей:

$$T = k^*/E^*, \quad (5.1)$$

де  $k^*$  – межа пластичності композитного матеріалу,

$E^*$  – модуль пружності.

Тоді задача проектування зносостійких матеріалів полягатиме в знаходженні таких структур композитів, при яких цей критерій досягає максимального значення. Основними змінними параметрами слугують об'ємні концентрації наповнювачів.

Розглянемо двофазний композитний матеріал випадкової структури, яку складають полімерна неперервна матриця, армована випадковим розподілом в ній дискретних включень (рис. 5.5).

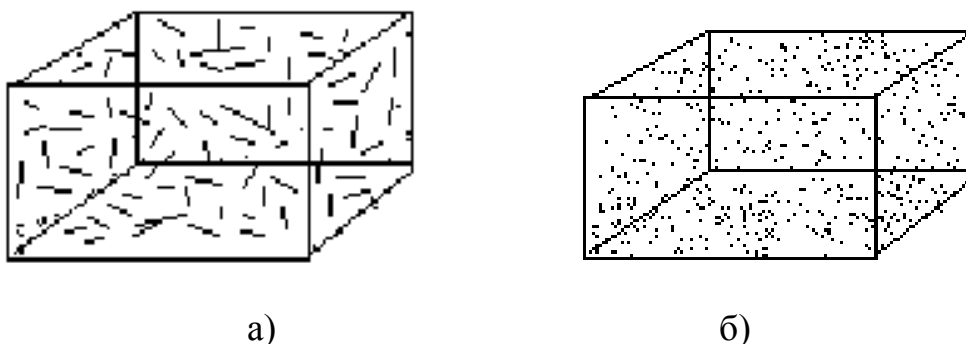


Рисунок 5.5 – Структура двокомпонентного матеріалу на основі ПТФЕ, наповненого: а) волокнами; б) дисперсним наповнювачем

Вибір в якості об'єкта дослідження двофазного матеріалу дещо спрощує (у порівнянні з трикомпонентним композитом) математичні викладки і в той же час містить всі гіпотези і вихідні передумови проведених далі досліджень.

Трикомпонентний композит в такій постановці представимо ієрархічною структурою [168]:

- перший рівень – матричний конгломерат – матриця з включеннями першого виду;
- другий рівень – структура композиту – матричний конгломерат з включеннями другого виду.

Включення моделюємо еліпсоїдами обертання з півосями  $a$  і  $b$ , що дозволяє представити різні геометричні форми – як включення у вигляді дискретних частинок сферичної форми ( $a = b$ ), так і армування матриці короткими волокнами (співвідношення півосей  $a/b$  еліпсоїда визначає

відношення довжини волокна до діаметру –  $a/b \approx l/d$ , де  $l$  – середня довжина волокон,  $d$  – їх діаметр).

Застосуємо гіпотезу ергодичності, згідно з якою усереднення випадкових величин за об'ємом матеріалу  $V$  збігається зі статистичним усередненням (по ансамблю реалізацій) і середні величини за об'ємом  $V$  позначимо

$$\langle(\bullet)\rangle = \frac{1}{V} \int_V (\bullet) dV \quad (5.2)$$

Геометрична структура матеріалу описується індикаторними випадковими функціями координат, які беруть значення одиниці в області включень  $n$ -го напрямку і нуля – інакше. При цьому:

$$\langle\chi_n\rangle = \frac{1}{V} \int_V \chi_n dV = \frac{1}{V} \int_{V_n} dV = \frac{V_n}{V} = c_n, \quad (5.3)$$

де  $c_n$  – концентрація включень, орієнтованих в  $n$ -му напрямку.

Випадкові поля напружень, деформацій, переміщень та індикаторних функцій представимо у вигляді суми математичних очікувань і флуктуацій:

$$\sigma_{ij} = \langle\sigma_{ij}\rangle + \sigma'_{ij}, \quad e_{ij} = \langle e_{ij}\rangle + e'_{ij}, \quad u_i = \langle u_i\rangle + u'_i, \quad \chi_n = \langle\chi_n\rangle + \chi'_n \quad (5.4)$$

В рамках єдиного варіаційного підходу досліджуємо деформації композитного матеріалу в рамках пружності і в'язко-пластичності, визначимо макроскопічні властивості і, на підставі прийнятого критерію зносостійкості, визначимо структуру матеріалу.

Будемо вважати обидві фази (матриця і включення) в композитному матеріалі ізотропними, міцно з'єднаними по межі розділу (безперервність переміщень при переході через межу розділу) і представимо пружну енергію деформації, віднесену до об'єму  $V$  як

$$\langle W \rangle = \frac{1}{V} \left( \int_{V-V_1} W_1 dV + \sum_n \int_{V_n} W_2 dV \right), \quad (5.5)$$

де  $W_1 = \mu e_{ij} e_{ij} + \frac{1}{2} \lambda_{||}^2$ ,  $W_2 = \mu_1 e_{ij} e_{ij} + \frac{1}{2} \lambda_{1||}^2$ .

Перейдемо до прийнятих вище позначень середніх і введемо обмеження на поле кінематичних можливих деформацій, виконавши в функціоналі наступне припущення  $\langle e_{ij} e_{ij} \rangle_n \approx \langle e_{ij} \rangle_n \langle e_{ij} \rangle_n$ , та отримаємо

$$\langle W \rangle = \mu \langle e_{ij} e_{ij} \rangle + \frac{1}{2} \lambda \langle e_{ll}^2 \rangle + \sum_n (\bar{\mu}_1 c_n \langle e_{ij} \rangle_n \langle e_{ij} \rangle_n + \frac{1}{2} \bar{\lambda}_1 \langle e_{ll}^2 \rangle_n) \quad (5.6)$$

Варіація отриманого функціонала на незалежних флуктуаціях переміщень  $\delta u'_i$  призводить до умови мінімальності функціоналу (5.5):

$$2\mu e'_{ij,j} + \lambda e'_{ll,i} + \sum_n (2\bar{\mu}_1 \chi'_{n,j} \langle e_{ij} \rangle_n + \bar{\lambda}_1 \chi'_{n,i} \langle e_{ll} \rangle_n) = 0. \quad (5.7)$$

Отримана система диференціальних рівнянь визначає флуктуації поля деформацій композиту. Її рішення, після множення на  $\chi'_m$  і усереднення отриманого виразу за об'ємом  $V$ , визначає необхідний функціональний зв'язок.

У разі просторового статистично однорідного армування можна застосувати процедуру переходу до властивостей ізотропності, отримані при цьому формули модулів пружності представлені нижче.

Модуль пружності композиту  $E^*$  для структури композитного матеріалу з коротко волокнистими включення визначається за наступною формулою

$$E^* = E / [1 + (1 - c_f) / (Q c_f) + E / (E_f - E)], \quad (5.8)$$

де  $E$ ,  $E_f$  – модулі пружності матриці і волокнистих включень,  $c_f$  – об'ємний вміст волокон в композитному матеріалі,  $Q$  – функція геометричних параметрів волокон, яка визначається через параметр

$$\alpha = \sqrt{1 - z^2}, \quad z = \frac{d}{l},$$

де  $d$  – діаметр волокна,  $l$  – його довжина.

$$Q = 2\{1 + 0,1 / [6R_2 + E / (E_f - E)]\}, \quad (5.9)$$

$$\text{де } R_1 = \frac{1 - \alpha^2}{4\alpha^5} \left[ (3 - \alpha^2) \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} - 3\alpha \right], \quad R_2 = \frac{3}{8} [1 - 4R_1 - R_3], \quad R_3 = \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^5} \left[ (1 - \alpha^2) \alpha + \frac{1}{2} (1 - \alpha^2) \ln \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \right].$$

Для структури композитного матеріалу, матриця якого армованого включеннями сферичної форми, модуль пружності композиту  $E^*$  визначається наступною формулою

$$E^* = E \{1 + Q_1 c_s / (1 - c_s)\}, \quad (5.10)$$

$$Q_1 = 1 / [E / (E_s - E) + 0,4], \quad (5.11)$$

де  $E$ ,  $E_s$  – модулі пружності матриці і дисперсних включень,  $c_s$  – об'ємний вміст дисперсних включень,  $Q_1$  – функція пружних властивостей.

Варіаційну задачу визначення в'язко-пластичних властивостей двокомпонентного композитного матеріалу сформулюємо як умову екстремальності функціонала  $W^*$ , що представляє собою дисипативну функцію

$$W^* = \frac{1}{V} \int_{V-V_1} (k \sqrt{\varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}} + \frac{1}{2} \eta \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}) dV + \frac{1}{V} \int_{V_1} (k_1 \sqrt{\varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}} + \frac{1}{2} \eta_1 \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}) dV \quad (5.12)$$

де індексом 1 позначені величини, що належать включенням,  $k$  – межа пластичності матеріалу,  $\eta$  – в'язкість матеріалу,  $\varepsilon_{ij}$  – швидкість деформації.

Введемо позначення:  $I_0^2 = \langle \varepsilon_{ij} \rangle \langle \varepsilon_{ij} \rangle$ ;  $I_1^2 = \langle \varepsilon_{ij} \rangle_1 \langle \varepsilon_{ij} \rangle_1$ ;  $I^2 = I_0^2 + \langle \varepsilon'_{ij} \varepsilon'_{ij} \rangle - c_1 I_1^2$  і підставимо у вираз (5.12)

$$W^* = k \sqrt{1 - c_1} I + k_1 c_1 I_1 + \frac{1}{2} \eta I^2 + \frac{1}{2} \eta_1 c_1 I_1^2. \quad (5.13)$$

Мінімізація функціоналу (5.13) по флуктуаціям  $\varepsilon'_{ij}$  при умові фіксованих значень  $\langle \varepsilon_{ij} \rangle$  призводить до розрахунку параметру  $W^*(\langle \varepsilon_{ij} \rangle)$ , що у підсумку визначить значення напружень  $\langle \sigma_{ij} \rangle = \partial W^* / \partial \langle \varepsilon_{ij} \rangle$ .

Формули для обчислення інваріантів утворюють систему рівнянь:

$$I_1 (1 - 2(1 - c_1)A/5) = I_0; \quad I^2 = I_0^2 - c_1 I_1^2 + 2c_1 (1 - c_1) A^2 I_1^2 / 5; \quad (5.14)$$

$$A = (\eta_1 + k_1 / I_1) / (\eta + k \sqrt{1 - c_1} / I).$$

В залежності від напружень  $\langle \sigma_{ij} \rangle$  можливий процес деформування, коли включення поведуться як жорсткі частинки. Для такого стану деформування ( $I_1 = 0$ ) маємо

$$W^* = k\sqrt{1-c_1}I + \frac{1}{2}\eta I^2, \quad I_0 = \frac{2}{5}(1-c_1)\frac{k_1}{\eta + k\sqrt{1-c_1}/I},$$

$$I^2 = I_0^2 + \frac{2}{5}c_1(1-c_1)k_1^2/(\eta + k\sqrt{1-c_1}/I)^2, \quad (5.15)$$

Дисипативна функція в цьому випадку

$$W^* = k\sqrt{1+\frac{3}{2}c_1}I_0 + \frac{1}{2}\eta\frac{1+\frac{3}{2}c_1}{1-c_1}I_0^2. \quad (5.16)$$

Критичні значення інтенсивності деформування  $I_0^*$ , при якому напруга у включеннях досягає межі пластичності

$$k_1 = \frac{5}{2}\left(\frac{k}{\sqrt{1+\frac{3}{2}c_1}} + \frac{\eta}{1-c_1}I_0^*\right). \quad (5.17)$$

Для спрощення приймемо, що включення (як волокна, так і дисперсні частки) абсолютно тверді у порівнянні з матрицею (ПТФЕ). Тоді функціональна залежність межі пластичності композиту з дисперсними частками набуде вигляду

$$k^* = k\sqrt{1+1,5c_s}, \quad (5.18)$$

а в разі коротко волокнистих включень

$$k^* = k\sqrt{1+(Q_2-1)c_f}, \quad (5.19)$$

$$Q_2 = \frac{1 - \frac{2(1-8R_1-7R_2)}{5(1-4R_1-5R_2)} + \frac{2(R_1-R_2)}{15R_2}}{2(2R_1+R_2)} \quad (5.20)$$

де

Метод в'язко-пружного аналогії Вольтера дозволяє отримати співвідношення, що визначає в'язкість композитного матеріалу. З урахуванням умови абсолютної жорсткості включень у порівнянні з матрицею, одержимо для композитного матеріалу першого рівня (матриця, дисперсно армована включеннями округлої форми):

$$\eta^* = \eta(1+2,5c_s/(1-c_s)), \quad (5.21)$$

і для композитного матеріалу другого рівня (композитний конгломерат першого рівня, стохастично армований коротковолокнистими включеннями) маємо

$$\eta^k = \eta^*(1 + Qc_f / (1 - c_f)). \quad (5.22)$$

В формулах (21, 22),  $\eta$  – в'язкість матриці,  $c_s$  – об'ємний вміст дисперсних частинок,  $c_f$  – об'ємний вміст волокнистого наповнювача,  $Q$  визначається співвідношенням (5.8).

У зв'язку зі складністю багатофакторного процесу зносу, на перебіг якого впливають властивості пружності, в'язкості і пластичності матеріалу, запропонуємо наступний алгоритм аналізу складів композитних матеріалів, що забезпечують високі антифрикційні властивості:

- за допомогою співвідношень (5.8), (5.10), (5.18), (5.19), (5.21), (5.22) вивчаємо можливості досягнення необхідних фізико-механічних показників композитним матеріалом, що забезпечує їх надійність в умовах експлуатації;

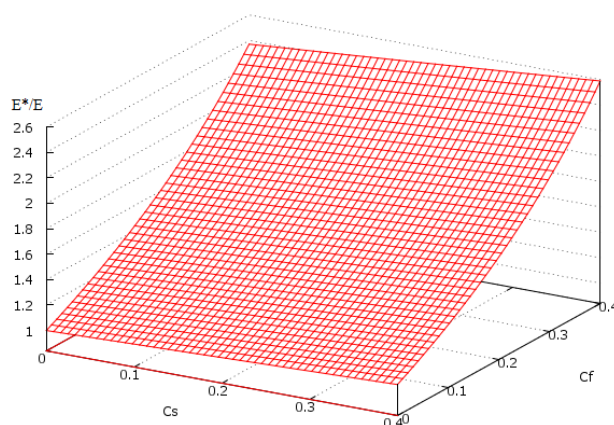
- вводимо критерій узгодженості властивостей композитного матеріалу у вигляді відношення пластичності матеріалу до його пружності (5.1) або у безрозмірному вигляді

$$\tau = T/T_0 = (k^*E)/(kE^*) \quad (5.23)$$

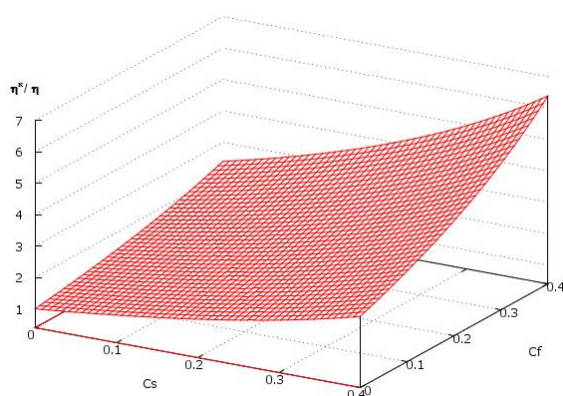
- знаходимо об'ємні вмісти включень, що забезпечують оптимальні значення критерію узгодженості. Припускаємо, що отримана структура композитного матеріалу є оптимальною і забезпечує високу зносостійкість.

Досліджуємо трикомпонентну композитну структуру, складовими якої є ПТФЕ-матриця, що має модуль пружності  $E_m = 410$  МПа; вуглецеві волокна з відношенням  $d/l = 0,085$  і модулем пружності  $E_f = 35$  ГПа; дисперсні частинки коксу діаметром 10–50 мкм і модулем пружності  $E_s = 500$  МПа.

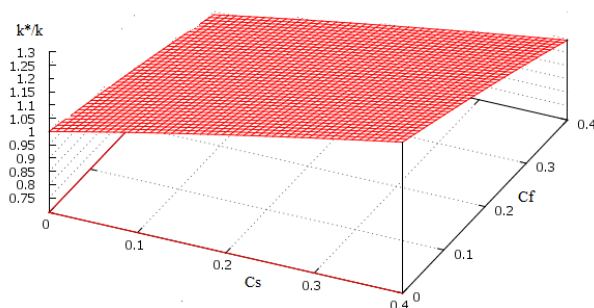
Результати теоретичного дослідження відношення критеріїв узгодження полімерної матриці і композиту в залежності від вмісту волокнистого і сферичного наповнювача показані на рис. 5.6.



а)



б)

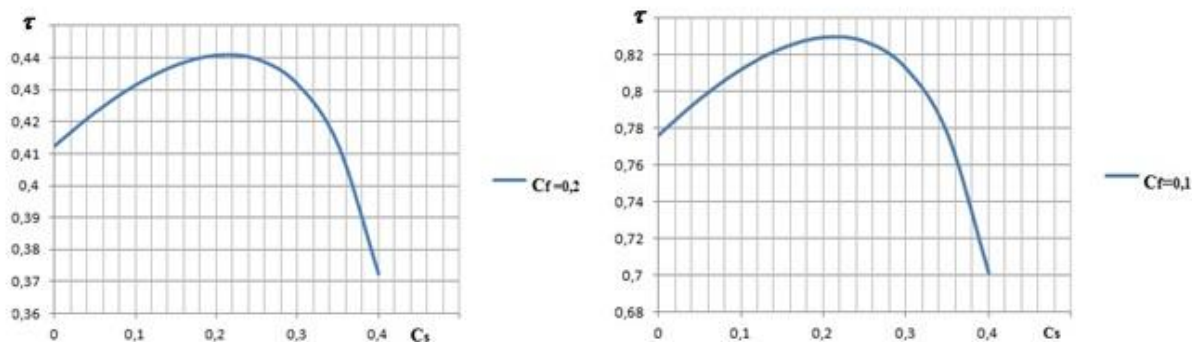


в)

Рисунок 5.6 – Залежність пружності (а), в'язкості (б) та пластичності (в) трикомпонентного ПТФЕ-композиту від вмісту волокнистого та дисперсного наповнювача

Розрахунковий підбір компонентів структури, що забезпечує високу зносостійкість за критерієм узгодженості властивостей, представлений на рис. 5.7. В даному випадку фіксується волокнистий вміст композиту (їх значення наведені в легенді графіків), а по об'ємному вмісту дисперсних частинок (коксу) шукається максимум критерію узгодження властивостей.





а)

б)

Рисунок 5.7 – Критерій узгодженості властивостей

Аналіз даних показав, що при проектуванні трифазної структури композитного матеріалу на основі ПТФЕ, армованого об'ємним вмістом вуглецевих волокон в кількості  $C_f = 0,2$  (20 мас. %) або  $C_f = 0,1$  (10 мас. %), другий компонент (дисперсні частинки коксу) слід прийняти в кількості  $C_s = 0,2\text{--}0,22$  по об'ємному вмісту (20–22 мас. %), що забезпечить, згідно з прийнятим критерієм, максимум зносостійкості [173, 174].

Запропонована методика, що апробована на розрахунках реальних трикомпонентних матеріалів триботехнічного призначення, які використовуються у вузлах тертя, показала свою ефективність і можливість застосування в задачах створення і проектування нових матеріалів [151, 173–175].

### 5.3 Технологічні аспекти підвищення експлуатаційних властивостей ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами

Кероване використання взаємодії інгредієнтів ПТФЕ-композитів в процесі механічної активації на різних етапах їх отримання та експлуатації виробів з них є перспективним методом створення трибосистем, працюючих в умовах їх інтенсивного зношування.

Передумовою використання механічної активації не тільки матриці, а й наповнювачів з метою отримання більш зносостійких матеріалів,

послугували дослідження властивостей матеріалів, які містять активовані інгредієнти (розділи 3–4).

Наступні ефекти досягаються при використанні технології механічної активації компонентів:

- частинки ПТФЕ-матриці набувають близьку волокноподібну форму, що підвищує здатність композиту до утворення монолітних блоків холодним пресуванням;

- частинки композитного матеріалу набувають трибостатичного заряду, що покращує взаємодію наповнювача з ПТФЕ-матрицею при подальшому змішуванні, пресуванні і термообробці;

- ефект зміцнення обумовлений сумарною дією нормальних і тангенціальних напружень на межі розділу «матриця – наповнювач», що призводить до взаємодії утворюваних в результаті механічної активації макрорадикальних продуктів з активними центрами наповнювача і зниження дефектності граничного шару внаслідок заповнення матрицею мікронерівностей поверхні частинок наповнювача через механохімічну дію.

Базуючись на результатах досліджень розроблена технологічна схема одержання ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами (рис. 5.8).

Особливостями розробленої технології виготовлення композиту на основі ПТФЕ з високими експлуатаційними характеристиками є попередня окрема підготовка матриці та наповнювачів перед їх змішуванням шляхом механічної активації при різних режимах обладнання, в результаті чого відбувається підвищення показників міцності при розриві та зносостійкості композиції.

Формування НМС і властивостей ПТФЕ-композитів починається в процесі виготовлення композиції під впливом різних технологічних факторів, включаючи наступні основні операції:

- 1) механоактивацію ПТФЕ до майже ультрадисперсного стану з утворенням активних полімерних радикалів;

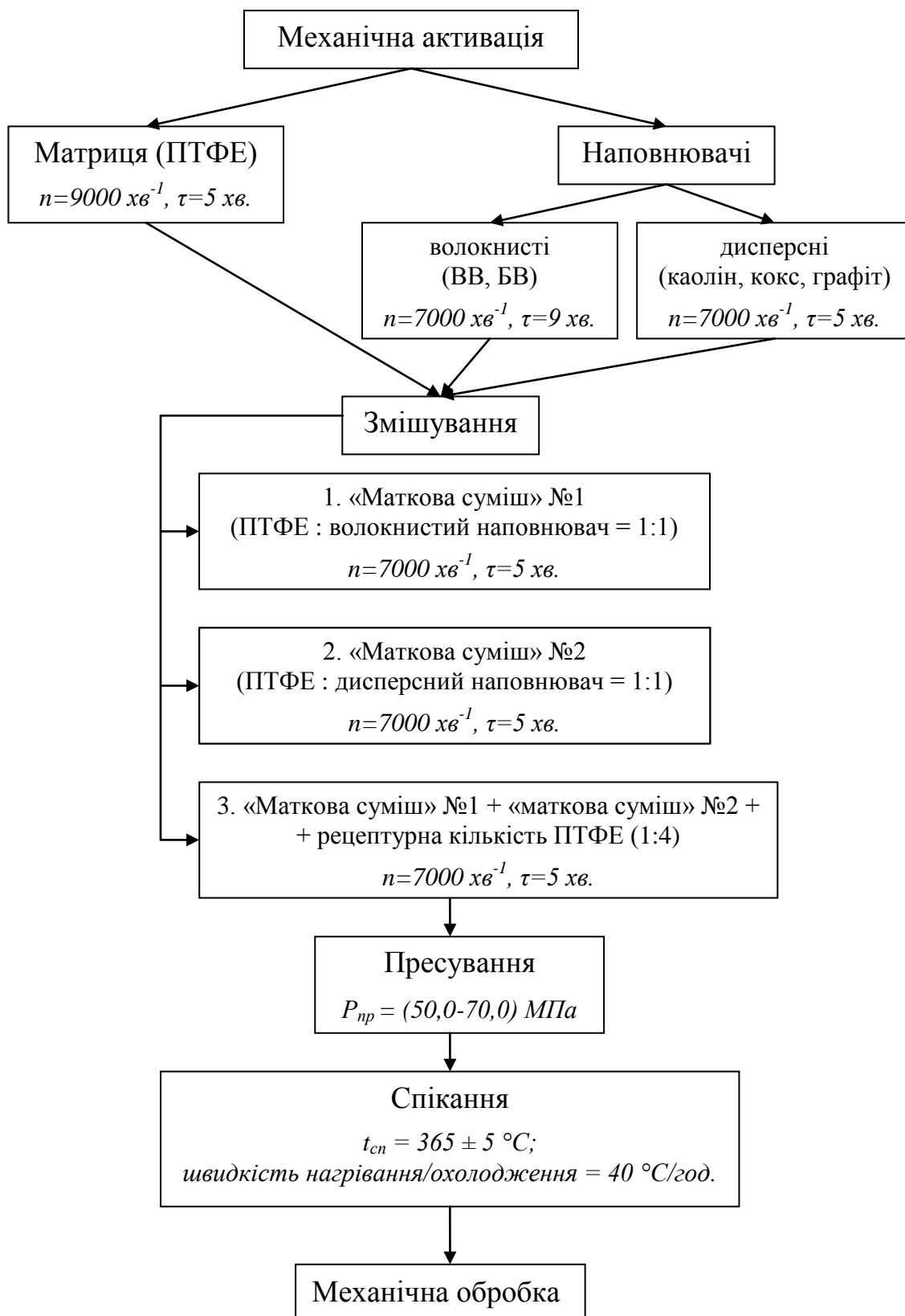


Рисунок 5.8 – Технологічна схема одержання ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами

2) механоактивацію наповнювачів по вибраним режимам з утворенням активних центрів на їх поверхні та рекомбінацію утворених радикалів з активними центрами на поверхні бінарного наповнювача;

3) подрібнення наповнювачів в млині у присутності матричного ПТФЕ;

4) перемішування всіх компонентів в спеціальному змішувачі; 5) пресування композиційної суміші зі заданим зусиллям;

6) спікання відпресованих заготовок за заданим режимом.

Кожна з операцій технологічного процесу впливає на структуру і властивості ПКМ [117, 150].

На її основі отримані матеріали нового покоління на основі ПТФЕ триботехнічного призначення з підвищеним комплексом експлуатаційних властивостей (табл. 5.5).

Показано, що механічна активація ПТФЕ-матриці призводить до підвищення міцності при розриві в 2,6 рази, відносного подовження – в 4,3 рази, інтенсивність зношування зменшується практично в 2 рази у порівнянні з неактивованим ПТФЕ.

У композитів на основі активованого ПТФЕ механічні властивості, в середньому, підвищуються на (2,3–27) %, зносостійкість – на (7,5–16) % у порівнянні з неактивованим ПТФЕ.

Механічна активація волокнистого наповнювача дозволила підвищити міцність при розриві на (3,1–9,5) %, відносне подовження – на (1,2–6,2) %, зменшити інтенсивність зношування в (1,8–5,8) рази; дисперсного – підвищити міцність при розриві на (6,7–8,1) %, відносне подовження – на (4,5–13,6) %, зменшити інтенсивність зношування в (1,2–1,6) рази у порівнянні з використанням неактивованого наповнювача.

У композитів на основі активованих ПТФЕ і волокнистих наповнювачів міцність при розриві збільшилась на 18,6 %, відносне подовження – на 28 %, зносостійкість – в (5,4–6,9) рази; а дисперсних – міцність при розриві збільшилась на (12,1–19,3) %, відносне подовження – на (15–27,6) %, зносостійкість – в (1,3–1,7) рази у порівнянні з використанням неактивованих інгредієнтів.

Таблиця 5.5 – Фізико-механічні та експлуатаційні властивості ПТФЕ-композитів з наповнювачами різної природи

| Параметр  | Контроль |          |           | Введення наповнювача |      |      |      |      |
|---|----------|----------|-----------|----------------------|------|------|------|------|
|   | Ф4ВВ20*  | Ф4ВВ20** | Ф4ВВ20*** |                      |      |      |      |      |
| Склад, % (мас.)   |          |          |           |                      |      |      |      |      |
| ПТФЕ  | 80       | 80       | 80        | 80                   | 80   | 80   | 80   | 80   |
| Вуглецеве волокно   | 20       | 20       | 20        | 10                   | 14   | 5    | 15   | 19   |
| Базальтове волокно  | —        | —        | —         | 10                   | —    | —    | —    | —    |
| Каолін  | —        | —        | —         | —                    | 6    | —    | —    | —    |
| Кокс  | —        | —        | —         | —                    | —    | 15   | —    | —    |
| Графіт  | —        | —        | —         | —                    | —    | —    | 5    | —    |
| «Форум»   | —        | —        | —         | —                    | —    | —    | —    | 1    |
| Властивості   |          |          |           |                      |      |      |      |      |
| Густина, кг/м <sup>3</sup>  | 1840     | 1980     | 1990      | 2269                 | 2213 | 2144 | 1706 | 2030 |
| Міцність при розриві, МПа   | 14,0     | 22,1     | 24,2      | 20,0                 | 18,7 | 19,1 | 17,3 | 18,5 |
| Відносне подовження при розриві, %                                | 125      | 145      | 154       | 100                  | 125  | 116  | 75   | 135  |
| Інтенсивність зношування ·10 <sup>-6</sup> , мм <sup>3</sup> /Н·м | 5,10     | 16,00    | 3,50      | 1,35                 | 0,85 | 1,25 | 1,20 | 1,05 |
| Коефіцієнт тертя по сталі 45                                      | 0,29     | 0,28     | 0,26      | 0,25                 | 0,24 | 0,26 | 0,26 | 0,24 |

Примітки: \*ТУ 301–05–16–89. \*\*Механічна активація тільки ПТФЕ. \*\*\*Механічна активація як ПТФЕ, так і ВВ.

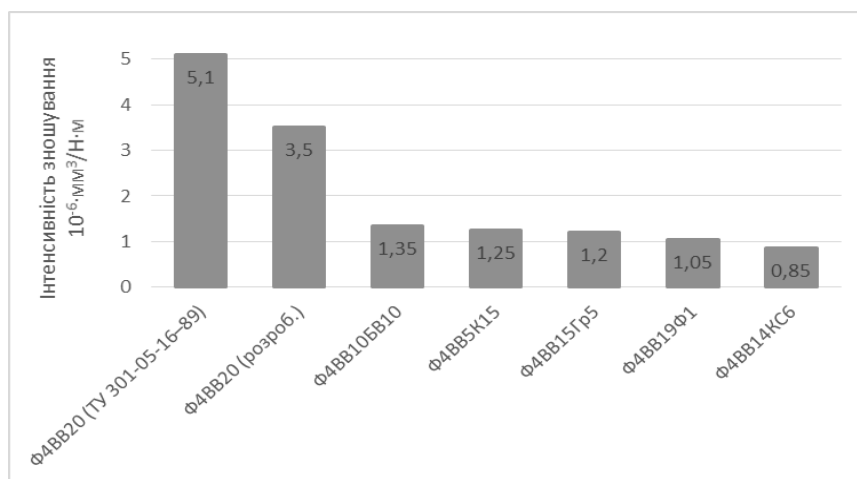
Введення бінарного наповнювача підвищує зносостійкість розроблених композитів в (2,6–4,1) рази в порівнянні з двокомпонентними композитами.

Розроблена технологія отримання антифрикційних ПТФЕ-композитів нового покоління дозволила підвищити зносостійкість матеріалів в (3,7–6,0) разів, міцність при розриві в 1,4 рази у порівнянні з матеріалами старого покоління (ТУ 301–05–16–89), що збільшує довговічність роботи вузлів тертя компресора в (1,8–2,3) рази.

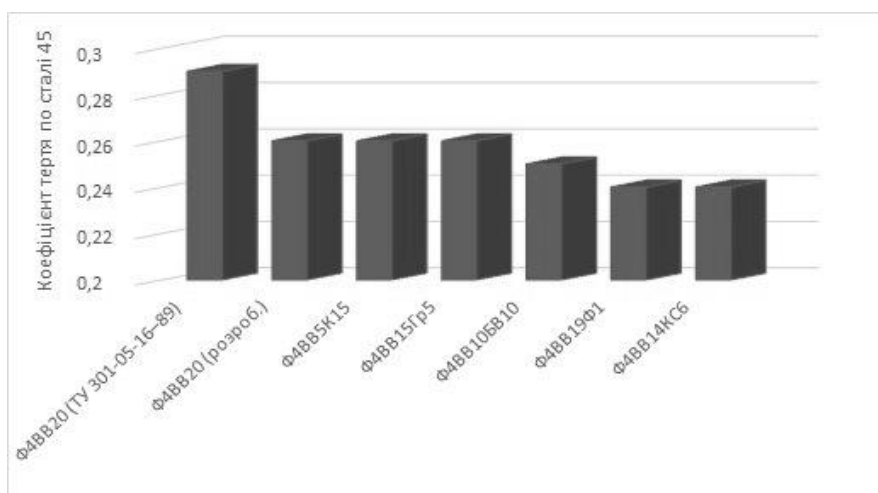
#### **5.4 Результати практичного випробування розробленого ПТФЕ-композиту з механоактивованими інгредієнтами**

Порівняльна характеристика розроблених ПТФЕ-композитів з поліпшеним комплексом експлуатаційних характеристик і промислового аналогу наведена на рис. 5.9.

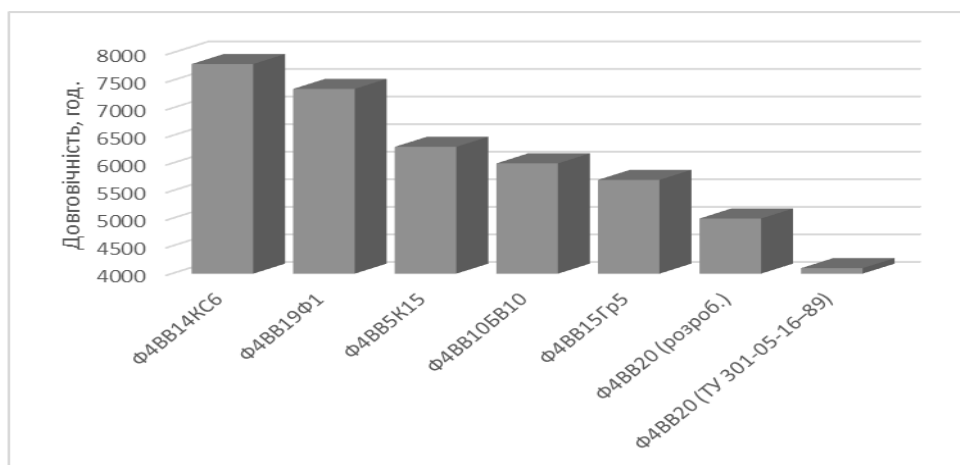
Встановлено, що розроблені ПТФЕ-композити з механоактивованими наповнювачами підвищують зносостійкість та довговічність вузла тертя: при використанні в якості другого наповнювача БВ зносостійкість підвищується в 3,78 рази, довговічність – в 1,46 рази; каоліну – зносостійкість підвищується в 6,0 разів, довговічність – в 1,90 рази; коксу – зносостійкість підвищується в 4,10 рази, довговічність – в 1,54 рази; графіту – зносостійкість підвищується в 4,25 рази, довговічність – в 1,39 рази; сухої домішки «Форум» – зносостійкість підвищується в 4,86 рази, довговічність – в 1,79 рази у порівнянні з промисловим матеріалом (ТУ 301–05–16–89).



а)



б)



в)

Рисунок 5.9 – Характеристики композитних матеріалів на основі ПТФЕ: а), б) – випробування за схемою «вал – часткова вставка» на машині тертя; в) – випробування в складі компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251 на виробництві

Отже, на підставі результатів проведених досліджень підтверджено оптимальний склад антифрикційного матеріалу на основі ПТФЕ з підвищеними фізико-механічними властивостями для роботи в умовах інтенсивного зношування (мас. %): 80 ПТФЕ, 14 ВВ, 6 каоліну. По інтенсивності зношування в 6 разів, коефіцієнту тертя – на 21 %, довговічності – в 1,9 рази він перевищує промисловий аналог Ф4ВВ20.

Заготовки зі втулок розробленого матеріалу Ф4ВВ14КС6 були перероблені на поршневі та сальникові кільця компресора та встановлені на третьому і четвертому ступенях поршневого компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251, що входить до складу автомобільної газонаповнювальної компресорної станції (АГНКС). Відповідно до результатів випробувань встановлено, що кільця, виготовлені з розробленого матеріалу, знаходяться в робочому стані без будь-яких пошкоджень. В даний час організовано дослідно-промисловий випуск матеріалу за авторською технологією.

Розроблені ПКМ на основі ПТФЕ та бінарного наповнювача впроваджені на виробництві ТОВ «Науково-впровадницьке підприємство СумиПластПолімер» в якості ущільнювальних кілець (акт впровадження від 08.02.2016 р.) (додаток Б). Виготовлені з розробленого ПКМ кільця компресора дозволили збільшити ресурс роботи обладнання компресорної галузі машинобудування в (1,8–2,3) рази, випуск продукції і знизити витрати на ремонт, простої та зменшити втрати від невипущеної продукції.

Крім компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251, розроблений композит Ф4ВВ14КС6 застосовується в ряді сучасних компресорних машин, таких як 2РВ–3/220, СА1–174, СА–7–171.

На розроблені склади і технології ПТФЕ-композитів одержано 3 патенти України № 101976, № 102877, № 110989.

Для підготовки розробленої технології виготовлення і організації промислового випуску розроблених матеріалів нового покоління розроблено



проект технічних умов та технологічного регламенту на виготовлення заготовок з фторопластових композицій ФС (додаток Г і Д відповідно).

Розрахований економічний ефект від використання розробленого ПТФЕ-композиту становить 161,9 тис. грн. на рік (додаток В).

Науковий підхід при вирішенні питань конструкційної стійкості ПКМ в умовах інтенсивного зношування застосовується в навчальному процесі при виконанні курсових і магістерських робіт у Сумському державному університеті (додаток Б).

## **5.5 Висновки до розділу 5**

1. Встановлено, що найбільше підвищення зносостійкості при збереженні високих значень фізико-механічних властивостей ПТФЕ-композитів спостерігається при синергетичному ефекті від застосування механічної активації матриці, наповнювачів, їх змішуванні за двостадійним режимом, а також використання бінарного наповнювача різної хімічної природи. При цьому найкращі експлуатаційні показники спостерігаються при наступних концентраціях інгредієнтів (мас. %): 1) 10 ВВ і 10 БВ; 2) 14 ВВ і 6 каоліну; 3) 5 ВВ і 15 коксу; 4) 15 ВВ і 5 графіту.

2. Запропоновано модель і алгоритм пошуку структур трикомпонентних композитних матеріалів з полімерною матрицею на основі ПТФЕ, що забезпечують високі показники зносостійкості згідно критерію узгодження властивостей пластичності і пружності. В основі розрахунків властивостей використовується єдиний варіаційний підхід. Показано, що при проектуванні трифазної структури композитного матеріалу на основі ПТФЕ, армованого об'ємним вмістом ВВ (10–20) мас. %, другий компонент (дисперсні частинки коксу) слід прийняти в кількості (20–22) мас. %, що забезпечить, згідно з прийнятим критерієм, максимум зносостійкості.

3. Базуючись на результатах досліджень, розроблена технологічна схема одержання ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами, особливостями якої є попередня окрема підготовка матриці та наповнювачів різної хімічної природи перед їх змішуванням шляхом механічної активації при різних режимах обладнання, в результаті чого відбувається підвищення показників міцності при розриві та зносостійкості композиції.

4. Розроблені нові склади антифрикційних ПТФЕ-композитів з підвищеним комплексом експлуатаційних властивостей: зносостійкість в (3,7–6,0) разів, міцність при розриві в 1,4 рази у порівнянні з матеріалами старого покоління, що промислово випускаються (ТУ 301–05–16–89). Показано, що використання методів механічної активації як матриці, так і наповнювачів суттєво підвищує міцнісні та триботехнічні характеристики розроблених матеріалів нового покоління.

5. Одержано оптимальний склад антифрикційного композитного матеріалу на основі ПТФЕ з підвищеними фізико-механічними властивостями для роботи в умовах інтенсивного зношування (мас. %): 80 ПТФЕ + 14 ВВ + 6 каоліну, який по інтенсивності зношування в 6 разів, коефіцієнту тертя – на 21 %, довговічності – в 1,9 рази перевищує промисловий аналог Ф4ВВ20 (ТУ 301–05–16–89).

6. З розробленого матеріалу Ф4ВВ14КС6 виготовлено деталі вузлів компресора (сальникові та поршневі кільця) та змонтовано їх до компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251, що входить до складу автомобільної газонаповнювальної компресорної станції (АГНКС). Проведено натурні випробування розробленого матеріалу та складено акт впровадження розробок дисертаційної роботи. Виготовлені з розробленого ПКМ кільця компресора дозволили збільшити ресурс роботи обладнання компресорної галузі машинобудування в (1,8–2,3) рази, випуск продукції і знизити витрати на ремонт, простої та зменшити втрати від невипущеної продукції.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-технічну проблему підвищення працездатності композитних ущільнюючих елементів вузлів тертя шляхом створення антифрикційних композитів з підвищеними експлуатаційними властивостями на основі механоактивованих ПТФЕ та наповнювачів різної хімічної природи.

1. Проведено огляд і аналіз сучасного стану та проблеми створення ПКМ на основі ПТФЕ, існуючих способів модифікування полімерів та класифікацію наповнювачів різної хімічної природи. Встановлено, що недостатньо вивчений процес механічної активації матричного ПТФЕ, а дані відносно впливу її режимів на структуру та властивості останнього – відсутні взагалі. Обмеженим представляється об'єм досліджень з комплексного вивчення впливу наповнювачів різної хімічної природи на структуру і властивості композитів на основі механоактивованого ПТФЕ.

2. Показано, що під дією механічної активації формується впорядкована сферолітна надмолекулярна структура матричного ПТФЕ, яка характеризується мікро- і нанорозмірами та сприяє зростанню термостійкості модифікованого полімеру на (293–353) К. Встановлено, що механоактивація не приводить до помітного руйнування молекулярного ланцюга ПТФЕ, але відбуваються конформаційні зміни, які полягають у збільшенні концентрації валентних і кінцевих груп  $\text{CF}_2$ , що може призводити до підвищення фізико-механічних і триботехнічних властивостей полімеру.

Методами математичного планування експерименту оптимізовано режими технологічного процесу механічної активації за різним технологічним підходом (міцність при розриві, відносне подовження при розриві, інтенсивність зношування). Знайдено оптимальний режим механічної активації ПТФЕ ( $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв.}$ ), при якому його властивості максимальні. У порівнянні з неактивованим полімером рівень

міцності зріс у 2,6 разів, відносного подовження – в 4,3 рази, зносостійкості – в 1,86 разів.

3. Встановлено, що визначальним фактором підвищення комплексу експлуатаційних властивостей механоактивованих ПТФЕ-композитів є формування сферолітної структури композитів під впливом активних шаруватих частинок дисперсних наповнювачів (каолін, графіт, «Форум»), виконуючих роль зародків кристалізації, та утворення на поверхні волокон і коксу стабільного проміжного шару з ПТФЕ, який сприяє появі стабільного просторого кластеру наповнювача в об'ємі матриці композиції і дозволяє досягати максимального армуючого ефекту, тим самим, підвищуючи міцнісні характеристики композиту та його зносостійкість.

Показано, що матеріали на основі механоактивованого ПТФЕ мають, в середньому, вищу міцність при розриві на 12,5 %, відносне подовження – на 19 %, зносостійкість – на 18 % у порівнянні з неактивованою матрицею. Механічна активація наповнювачів дозволяє підвищити міцність при розриві – до 9,5 і 8,1 %, відносне подовження – до 6,2 і 13,6 %, зносостійкості – до 5,8 і 1,6 разів у порівнянні з використанням неактивованого волокнистого та дисперсного наповнювача відповідно.

Механічне легування ПТФЕ домішкою «Форум» 1 мас. % призводить до підвищеної активності при взаємодії інгредієнтів і утворення перенесеного шару при фрикційному контакті, що проявляється у зростанні зносостійкості в (7–9) разів порівняно з вихідним полімером. Введення до складу бінарної композиції «ПТФЕ – ВВ» 1 мас. % легуючої домішки сприяє гомогенізації структури, більш рівномірному розподілу фрагментів ВВ у матричному полімері та, як наслідок, зростанню зносостійкості в 3,3 рази у порівнянні з вуглецевоволокнистим матеріалом.

4. Виявлено, що введення бінарного наповнювача підвищує зносостійкість розроблених композитів в (2,6–4,1) рази в порівнянні з

двокомпонентними композитами при наступних концентраціях (мас. %): 10 ВВ і 10 БВ; 14 ВВ і 6 каоліну; 5 ВВ і 15 коксу; 15 ВВ і 5 графіту.

Досліджено, що додавання до складу композиції «ПТФЕ – ВВ» другого наповнювача (БВ, каоліну, коксу або графіту) може призвести до істотної зміни структури поверхонь тертя з переорієнтацією поверхневих шарів ПКМ в напрямку ковзання. Сформовані під дією сил тертя такі структурні утворення локалізують зсувні деформації і захищають матеріал від зношування.

Методами математичного моделювання запропоновано модель і алгоритм оптимізації складів трикомпонентних ПКМ основі ПТФЕ, що забезпечують високі показники зносостійкості згідно критерію узгодження властивостей пластичності і пружності.

5. На підставі результатів експлуатаційної перевірки працездатності розроблених ПТФЕ-композитів підтверджено оптимальний склад антифрикційного матеріалу на основі ПТФЕ з підвищеними фізико-механічними властивостями для роботи в умовах інтенсивного зношування (мас. %): 80 ПТФЕ, 14 ВВ, 6 каоліну, що по зносостійкості в 6 разів і довговічності в 1,9 рази перевищує показники промислового аналогу Ф4ВВ20 (ТУ 301–05–16–89).

6. З розробленого матеріалу Ф4ВВ14КС6 виготовлено деталі вузлів компресора (сальникові та поршневі кільця) та змонтовано їх до компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251, що входить до складу автомобільної газонаповнювальної компресорної станції (АГНКС). Проведено натурні випробування розробленого матеріалу та складено акт впровадження розробок дисертаційної роботи.

Розроблена технічна документація: проект технічних умов на виготовлення заготовок з фторопластових композицій FC і технологічний регламент на технологічний процес виробництва заготовок з фторопластових композицій FC.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Handbook of fluoropolymer science and technology / edited by D. W. Smith, S. T. Iacono, S. S. Iyer. – Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 2014. – 646 p.
2. Брацыхин Е. А. Технология пластических масс : учеб. пособие. – 3-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия, 1982. – 328 с.
3. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю. К. Машков, З. Н. Овчар, В. И. Суриков, Л. Ф. Калистратова. – Москва : Машиностроение, 2005. – 240 с.
4. Логинов Б. А. Российские фторполимеры : история, технологии, перспективы / Б. А. Логинов, А. Л. Вильямсон, В. М. Бузник. – Москва : ОАО «Первая образцовая типография», 2013. – 320 с.
5. Игнатьева Л. Н. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм / Л. Н. Игнатьева, В. М. Бузник // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 139–146.
6. Паншин Ю. А. Фторопласты / Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская. – Ленинград : Химия, 1978. – 232 с.
7. Пугачев А. К. Переработка фторопластов в изделия / А. К. Пугачев, О. А. Росляков. – Ленинград : Химия, 1987. – 168 с.
8. Трение и модифицирование материалов трибосистем / Ю. К. Машков, К. Н. Полещенко, С. Н. Поворознюк, П. В. Орлов. – Москва : Наука, 2000. – 280 с.
9. Drobny J. G. Technology of fluoropolymers / J. G. Drobny. – 2nd ed. – New York : CRC Press, 2009. – 250 p.
10. Khedkar J. Sliding wear behavior of PTFE composites / J. Khedkar, I. Negulescu, E.I. Meletis // Wear. – 2002. – Vol. 252. – P. 361–369.

11. Biswas S. K. Friction and wear of PTFE – a review / S. K. Biswas, K. Vijayan // *Wear*. – 1992. – Vol. 158. – P. 193–211.
12. Сиренко Г. А. Антифрикционные карбопластики / Г. А. Сиренко. – Киев : Техника, 1985. – 195 с.
13. Семенов А. П. Металлофторопластовые подшипники / А. П. Семенов, Ю. Э. Савинский. – Москва : Машиностроение, 1976. – 192 с.
14. Карапетян С. С. Триботехнические свойства твердосмазочных материалов при низких температурах / С. С. Карапетян // *Машиноведение*. – 1985. – № 5. – С. 105–110.
15. Машков Ю. К. Трибофизика металлов и полимеров : монография / Ю. К. Машков. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. – 240 с.
16. Вплив сталих та динамічних навантажень на процеси зношування, тертя та зміну шорсткості поверхонь полімерних композитів / Г. О. Сіренко, В. П. Свідерський, Л. М. Солтис та ін. // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2011. – Т. 12, № 4. – С. 1050–1065.
17. Patil P. B. Friction and wear behaviour of PTFE & its composite in dry conditions / P. B. Patil, E. R. Deore // *International Journal of Engineering Research & Technology*. – 2015. – Vol. 4, Issue 12. – P. 306–314.
18. О начальных стадиях трения и переноса ПТФЭ / А. Н. Сенатрев, В. А. Смуругов, В. В. Биран, В. Г. Савкин // *Трение и износ*. – 1993. – Т. 14, № 5. – С. 865–869.
19. Patil S. P. Experimental investigation of PTFE & its filler under wet and dry condition / S. P. Patil, E. R. Deore // *International Journal of Current Engineering and Technology*. – 2015. – Vol. 5, No. 6. – P. 3911–3920.
20. Gujrathi S. M. Wear studies on polytetrafluoroethylene (PTFE) composites: Taguchi approach / S. M. Gujrathi, L. S. Dhamande, P. M. Patare // *Bonfring international journal of industrial engineering and management science*. – 2013. – Vol. 3, No. 2. – P. 47–51.

21. Polymer composites. Vol. 1 / edited by S. Thomas, J. Kuruvilla, S. K. Malhotra, K. Goda, M. S. Sreekala. – Weinheim : Wiley, 2012. – 829 p.
22. Марихин В. А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. – Ленинград : Химия, 1977. – 240 с.
23. Адрианова О. А. Структура и свойства малонаполненного ПТФЭ / О. А. Адрианова, А. В. Виноградов, Ю. В. Демидова // Механика композитных материалов. – 1986. – № 3. – С. 399–401.
24. Каргин В. А. Избранные труды. Проблемы науки о полимерах / В. А. Каргин. – Москва : Наука, 1986. – 278 с.
25. Мала гірнича енциклопедія. Т. 2 / за редакцією В. С. Білецького. – Донецьк : Донбас, 2007. – С. 144.
26. Химическая энциклопедия : в 5 т. : т. 3 Меди-Полимерные / Редкол. : Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. – Москва : Большая Российская энцикл., 1992. – С. 201–202.
27. Technology of tribotechnical and sealing composite materials based on polytetrafluoroethylene / L. Mikhailova, V. Voropaev, G. Gorbatshevich, I. Lauryniuk // Mining mechanical engineering and machine-building. – 2011. – Vol. 4. – P. 86–97.
28. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1978. – 384 с.
29. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск : Наука, 1986. – 305 с.
30. Хайнике Г. Трибохимия / Г. Хайнике ; пер. с англ. – Москва : Мир, 1987. – 584 с.
31. Хатилов С. А. Фторопласт: закалка радиацией / С. А. Хатилов // Химия и жизнь. – 2009. – № 8. – С. 4–7.



32. Буря О. І. Полімерні композитні матеріали з дисперсними і волокнистими наповнювачами / О. І. Буря, О. Ю. Кузнецова // Композитные материалы. – 2012. – Т. 6, № 1. – С. 3-18.
33. Носонова Л. В. Влияние наполнителей-модификаторов на структуру и свойства композиционных материалов на основе политетрафторэтилена (обзор) / Л. В. Носонова, А. Ф. Будник // Вісник СумДУ. Технічні науки. – 2011. – № 1. – С. 134-138.
34. Yan Y. Preparation and mechanical properties of PTFE/nano-EG composites reinforced with nanoparticles / Y. Yan, Z. Jia, Y. Yang // Procedia Environmental Sciences. – 2011. – V. 10. – P. 929-935.
35. Triboengineering and physicomechanical properties of nanocomposites based on PTFE and aluminum oxide / A. A. Okhlopkova, S. A. Sleptsova, A. G. Parnikova et al. // Journal of friction and wear. – 2008. – Vol. 29. – P. 466–469.
36. Buznik V. M. New nano-sized and micro-sized objects on the basis of polytetrafluoroethylene / V. M. Buznik // Russian nanotechnologies. – 2009. – Vol. 4. – P. 35-41.
37. Intermatrix synthesis: easy technique permitting preparation of polymer-stabilized nanoparticles with desired composition and structure / P. Ruiz, J. Macanás, M. Muñoz, D.N. Muraviev // Nanoscale Research Letters. – 2011. – Vol. 6, № 343. – P. 1-6.
38. Structure of polytetrafluoroethylene powders obtained by photochemical polymerization of gaseous monomer / V. M. Buznik, Yu. E. Vopilov, V.K. Ivanov et al. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – Vol. 4. – P. 131–137.
39. Utracki L. A. Polymer Blends Handbook / L. A. Utracki, C. Wilkie. – Netherlands : Springer, 2014. – 2390 p.

40. Venkateswarlu G. Polytetrafluoroethylene (PTFE) based composites / G. Venkateswarlu, R. Sharada, M. R. Bhagvanth // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2014. – Vol. 6. – P. 508–517.
41. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых тел / В. В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – № 75 (3). – С. 203–216.
42. Mucsi G. Mechanical activation of power station fly ash by grinding – A review / G. Mucsi // Journal of silicate based and composite materials. – 2016. – Vol. 68, No. 2. – P. 56–61.
43. Стручкова Т. С. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей : автореф. дис... канд. техн. наук : 05.02.01 / Т. С. Стручкова. – Комсомольск-на-Амуре, 2008. – 19 с.
44. Effect of mechanical activation on the thermal stability of polytetrafluoroethylene powder / A. I. Malkin, M. R. Kiselev, V. A. Klyuev et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Vol. 85, No. 9. – P. 1528–1532.
45. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей / А. А. Охлопкова, Т. С. Стручкова, А. Г. Алексеев, А. П. Васильев // Вестник СВФУ. – 2015. – № 4 (48). – С. 51–63.
46. Петрова П. Н. Использование технологии совместной механоактивации компонентов для разработки триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена / П. Н. Петрова, И. В. Рассохина, А. Г. Парникова // Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2012. – № 16. – С. 80–83.
47. Механохимические аспекты технологии формирования и применения фторопластовых композитов / В. А. Струк, А. К. Цветников, А. С. Антонов и др. // Известия НАН Беларуси. – 2009. – № 3. – С. 28–35.

48. Разработка и исследование полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов / С. А. Слепцова, Ю. В. Кириллина, Н. Н. Лазарева, М. М. Макаров // Вестник СВФУ. – 2015. – № 6 (50). – С. 95–104.

49. Базальтофторопластовые композиты антифрикционного назначения / А.А. Охлопкова, С.В. Васильев, П.Н. Петрова и др. // Вестник СВФУ. – 2013. – Т. 10, № 5. – С. 30–36.

50. Патент RU 2552744C2, МПК C08L27/18, C08K7/02, C08J5/16. Базальтофторопластовый композиционный материал триботехнического назначения / П. Н. Петрова, А. А. Охлопкова, С. В. Васильев, Л. Я. Морова. – RU2013118286A ; заявл. 19.04.2013 ; опубл. 10.06.2015.

51. Будник О. А. Вуглепластики триботехнічного призначення на основі фторопласту-4 та модифікованого вуглецевоволокнистого наповнювача : дис. ... канд. техн. наук / О. А. Будник. – Дніпропетровськ, 2011. – 160 с.

52. Effect of activated carbon and various other nanoparticle fillers on PTFE wear / S. S. Kandanur, M. A. Schrameyer, K. F. Jung et al. // Tribology Transactions. – 2014. – Vol. 57, Issue 5. – P. 821–830.

53. Получение защитных полимерных покрытий для гидрообrazующих сплавов методом механической обработки / М. Ю. Задорожный, Л. К. Олефилов, О. В. Бермешева, В. Ю. Задорожный // Modern problems of science and education. – 2012. – № 6. <http://www.science-education.ru/en/article/view?id=7776>

54. Patent US 20140034197 A1, C06D45/18, C06D27/00 Mechanically activated metal fuels for energetic material applications / T. R. Sippel, S. F. Son, L. J. Groven. – US 13/955,926. – заявл. 31.07.2013 ; опубл. 06.02.2014.

55. Gaurav M. Effect of mechanical activation of high specific surface area aluminium with PTFE on composite solid propellant / M. Gaurav, P. A. Ramakrishna // Combustion and Flame. – 2016. – Vol. 166. – P. 203–215.

56. Terry B. C. Altering combustion of silicon/polytetrafluoroethylene with two-step mechanical activation / B. C. Terry, S. F. Son, L. J. Groven // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 162. – P. 1350–1357.
57. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена / А. А. Охлопкова, П. Н. Петрова, С. Н. Попов, С. А. Слепцова // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва Д.И. Менделеева)*. – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 147–152.
58. Functional fillers for plastics / edited by M. Xanthos. – second, updated and enlarged edition. – Weinheim : Wiley, 2010. – 537 p.
59. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски ; пер. с англ. – Москва : Химия, 1981. – 736 с.
60. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. Зарождение, рост и отжиг кристаллов / Б. Вундерлих ; пер. с англ. Ю. К. Годовского и В. С. Папкова. – Москва : Мир, 1979. – 574 с.
61. Адаменко Н. А. Конструкционные полимерные композиты : учеб, пособ. / Н. А. Адаменко, А. В. Фетисов, Г. В. Агафонова. – Волгоград : ВолгГТУ, 2010. – 101 с.
62. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов / А. Г. Сирота. – Ленинград, 1984. – 152 с.
63. Трение и износ материалов на основе полимеров монография / В. А. Белый [и др.] ; Ин-т механики металлополимерных систем АН БССР. – Минск : Наука и техника, 1976. – 340 с.
64. The formation of structure and properties of antifriction composites via modification of polytetrafluoroethylene with polydispersive fillers / Yu. K. Mashkov, O. V. Kropotin, S. V. Shil'ko et al. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2015. – Vol. 6, No 4. – P. 289–292.

65. Фторполимерные композиты триботехнического назначения / А. А. Охлопкова, П. Н. Петрова, О. В. Гоголева, А. Л. Федоров // Трение и износ. – 2007. – Т. 28, № 6. – С. 627–633.

66. Косторнов А. Г. Влияние различных наполнителей и способов их введения в политетрафторэтилен на триботехнические характеристики композиций / А. Г. Косторнов, А. В. Ненахов // Порошковая металлургия. – 2006. – № 11/12. – С. 22–28.

67. Погосян А. К. Трение и износ наполненных полимерных материалов / А. К. Погосян. – Москва : Наука, 1977. – 139 с.

68. Плескачевский Ю. М. Актуальные проблемы развития науки о полимерах / Ю. М. Плескачевский // Сб. докл. межд. конф. «Поликомтриб – 1998». – Гомель : ИММС НАНБ, 1998. – С. 4–17.

69. Антифрикционные свойства ПТФЭ и конфигурационное разупорядочение фторуглеродных цепей / В. А. Щеголев, Д. Т. Авдеев, Н. В. Бабец, С. С. Мусиенко // Материалы V междун. н.-техн. конф. «Новые технологии управления движением технических объектов», 18-20 декабря 2002 г. Новочеркасск. – Новочеркасск : Изд-во ЮРГТУ, 2002. – С. 62–65.

70. Солтис Л. М. Трибоповерхневі властивості карбопластика під час тертя та зношування по шорсткій ізотропній металевій поверхні без мащення та в середовищі дистильованої води / Л. М. Солтис, Г. О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 508–516.

71. Особенности изнашивания композиционных антифрикционных материалов на основе политетрафторэтилена / С. С. Пелишенко, О. В. Демченко, В. П. Семенченко и др. // Материалы VI респ. конф по высокомолек. соедин., 20 ноября-2 декабря 1988 г. – С. 119–120.

72. Кутьков А. А. Термофрикционные свойства фторопласта-4 и его композиции с латунным порошком в интервале 70-320 К / А. А. Кутьков, Л. М. Гостева // Трение и износ. – 1981. – Т. 2, № 1. – С. 38–42.

73. Рогов Е. Г. Износостойкие свойства фторопластовых композиций от дисперсности свинцовых порошков / Е. Г. Рогов // Вестник Бурятского государственного университета. – 2009. – № 3. – С. 71–78.

74. Авдеев Д. Т. О молекулярной подвижности и природе антифрикционности политетрафторэтилена / Д. Т. Авдеев, С. С. Мусиенко, В. А. Щеголев // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. техн. н. – 1994. – № 3–4. – С. 134–146.

75. Особенности процесса изнашивания ПТФЭ и композита на его основе / А. Н. Сенатрев, В. В. Биран, В. В. Невзоров, В. Г. Савкин // Трение и износ. – 1989. – Т. 10, № 4. – С. 604–609.

76. Разработка уплотнительного углефторопластового композитного материала с требуемыми свойствами технологией его получения / О. А. Будник, П. В. Руденко, А. Ф. Будник, А. А. Ильиных // Тезисы XII Международной научно-технической конференции «Гервикон-2008». – Перемышль Кельце, Польша, 2008. – С. 299–306.

77. Sujuan Y. Tribological properties of PTFE and PTFE composites at different temperatures / Y. Sujuan, Z. Xingrong // Tribology Transactions. – 2014. – Vol. 57, Issue 3. – P. 382–386.

78. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – Москва : Химия, 1991. – 260 с.

79. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб, пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др. ; под ред. А. А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с.

80. Myshkin N. K. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer / N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets, A. V. Kovalev // Tribology International. – 2005. – Vol. 38. – P. 910–921.

81. Rothon R. N. Particulate fillers for polymers / R. N. Rothon // Rapra Review Report. – 2002. – Vol. 12, N. 9. – 164 p.

82. Мікульонюк І. О. Термопластичні композитні матеріали та їх наповнювачі: класифікація та загальні відомості / І. О. Мікульонюк // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 5. – С. 30–39.

83. A review of the tribological performance on polymers filled with inorganic particulate fillers [Електронний ресурс] / V. Rodriguez, J. Sukumaran, Y. P. Delgado, P. De Baets // Sustainable Construction and Design. – 2012. – Vol. 3, Issue 2. – Режим доступу:

[http://www.scad.ugent.be/journal/2012/SCAD\\_2012\\_3\\_2\\_138.pdf](http://www.scad.ugent.be/journal/2012/SCAD_2012_3_2_138.pdf)

84. Томас А. О. Антифрикційні ПТФЕ-композити для експлуатації у вологих середовищах : дис. ... канд. техн. наук / А. О. Томас. – Київ, 2013. – 239 с.

85. Stanković M. A review of the tribological properties of PTFE composites filled with glass, graphite, carbon or bronze reinforcement / M. Stanković, A. Vencel, A. Marinković // 13<sup>th</sup> International Conference on Tribology, Kragujevac, Serbia, 15–17 May 2013. – P. 135–140.

86. Особенности трения и изнашивания фторполимерных композитов, содержащих дисперсные углеродные наполнители / В. П. Сергиенко, В. В. Бирин, А. Н. Сенатрев, Т. А. Ахметов // Композитные материалы. – 2010. – Т. 4, № 1. – С. 103–107.

87. Venkateswarlu G. Effect of fillers on dielectric strength of PTFE based composites / G. Venkateswarlu, R. Sharada, M. B. Rao // International Journal of Scientific and Research Publications. – 2015. – Vol. 5, Issue 9. – P. 1–9.

88. Адери́ха В. Н. Триботехническое поведение композитов политетрафторэтилен – кремнезем / В. Н. Адери́ха, В. А. Шаповалов // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 2. – С. 171–182.

89. Охлопкова А. А. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями / А. А. Охлопкова, О. А. Адрианова, С. Н. Попов. – Якутск : ЯФ Изд-во СО РАН, 2003. – 224 с.

90. К вопросу о механизме влияния ультрадисперсного наполнителя на износостойкость композиций на основе политетрафторэтилена / Ю. В. Демидова, Э. Л. Тюнина, А. В. Виноградов, Н. Г. Андреева // Трение и износ. – 1990. – Т. 11, № 4. – С. 681–688.

91. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В. М. Бузника. – Томск : Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.

92. Михайлов М. Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокompозитные материалы: учеб. пособие / М. Д. Михайлов. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 208 с.

93. Дослідження механічних і антифрикційних властивостей фторопластових карбопластиків, модифікованих нанопорошками диоксиду цирконію / В. П. Свідерський, Т. Є. Константинова, В. А. Глазунова та ін. // Проблеми трибології. – 2014. – № 2. – С. 103–110.

94. Влияние углеродных модификаторов на структуру и износостойкость полимерных нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена / О. В. Кропотин, Ю. К. Машков, В. А. Егорова, О. А. Кургузова // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, №. 5. – С. 66–70.

95. Technology of polytetrafluoroethylene-based nanocomposite materials: Structural and morphological aspect / V. Voropaev, A. Skaskevich, S. Avdeychik et al. // Applied Technologies and Innovations. – 2013. – Vol. 9, Issue 2. – P. 59–68.

96. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение: монография / С. В. Авдейчик [и др.] ; под науч. ред. В. А. Струка. – Гродно : ГрГУ им. Янки Купалы, 2012 – 339 с.

97. The structures of polytetrafluoroethylene forms modified by various methods / L. Ignatieva, V. Kuryaviy, A. Tsvetnikov et al. // JPCS. – 2007. – Vol. 68, Issue 5–6. – P.1106–1111.



98. Masuelli M. A. Fiber reinforced polymers: the technology applied for concrete repair / M. A. Masuelli. – Second Edition. – ITAvE, 2016. – 240 p.
99. Бондалетова Л. И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
100. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К. Е. Перепелкин. – СПб. : Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.
101. Мелешко А. И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты / А. И. Мелешко, С. П. Половников. – Москва : «САЙНС-ПРЕСС», 2007. – 192 с.
102. Полиакрилонитрильные волокна и углеродные волокна на их основе как наноструктурированные материалы (обзор) / В. Я. Варшавский, Е. П. Маянов, А. А. Свиридов, А. В. Габерлинг // Композиты и наноструктуры. – 2009. – № 4. – С. 19–27.
103. Исследование процесса изнашивания политетрафторэтилена и модельного композита на его основе / А. Н. Сенатрев, В. В. Виран, В. В. Невзоров и др. // Материалы науч.-техн. конф. «Применение композиционных материалов в машиностроении». – Минск, 1988. – С. 45–46.
104. Surface modification of carbon fiber by fluoropolymer in a low-temperature plasma / V. A. Shelestova, S. F. Zhandarov, S. G. Danchenko, P. N. Grakovich // Inorganic Materials: Applied Research. – 2015. – Vol. 6. – P. 219-224.
105. Budnik O. A. Technological features of produce carbon fiber filler for PTFE composite / O. A. Budnik, M. V. Burmistr // Questions of chemistry and chemical technology. – 2009. – Vol. 4. – P. 80–85.
106. Surface treatment of carbon fibers-fillers for polymer matrixes / A. A. Stepashkin, D. I. Chukov, V. V. Cherdyntsev, S. D. Kaloshkin // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – Vol. 5. – P. 22–27.

107. Будник А. Ф. Вплив та місце технологічних процесів підготовки наповнювачів і композиції у технології виробництва композитів на основі фторопласту-4 / А. Ф. Будник, О. А. Будник, М. В. Бурмістр // Вісник СумДУ. Технічні науки. – 2007. – № 1. – С. 64–72.
108. Singha K. A short review on basalt fiber / K. Singha // International Journal of Textile Science. – 2012. – №1 (4). – Р. 19–28.
109. Старченко С. І. Композити на базі ПТФЕ і супертонкого базальтового волокна / С. І. Старченко, Н. І. Доманцев, Ю. Є. Зубко // Матеріали II Міжнародної науково-практичної інтернет – конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта», 25–26 березня 2015 р. – Полтава, 2015 – С. 74–77.
110. Старченко С. І. Модифікація структури політетрафторетилену [Електронний ресурс] / С. І. Старченко, Н. І. Доманцевич // Вісник Львівської комерційної академії. Серія товарознавча. – 2014. – Вип. 14. – С. 93–96. – Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vlca\\_2014\\_14\\_21](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vlca_2014_14_21)
111. Перспективность использования базальтопластиков для горной промышленности / П. Н. Петрова, М. Д. Соколова, Б. Н. Заровняев и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2014. – № 9. – С. 413–419.
112. Технические условия ТУ 301-05-16-89. Заготовки из фторопластовой композиции. – Пермь : [б.п.], 1989. – 18 с.
113. Сурмін Ю. П. Майстерня вченого / Ю. П. Сурмін. – Київ : НМЦ, 2006. – С. 143–150.
114. Галеркин Ю. Б. Состояние и перспективы развития компрессорной техники в России / Ю. Б. Галеркин // Компрессорная техника и пневматика. – 2006. – № 6. – С. 2–16.
115. Гракович П. Н. Применение фторопластового композита Флувис в поршневых компрессорах / П. Н. Гракович, В. А. Шелестова, В. В. Серафимович // Компрессорная техника и пневматика. – 2005. – № 3. – С. 33-35.

116. Новые антифрикционные материалы группы флувис на основе модифицированных углеродных волокон / В. А. Шелестова, П. Н. Гракович, С. Г. Данченко, В. А. Смирнов // Химическое и нефтяное машиностроение. – 2006. – № 11. – С. 39–41.

117. Композитный материал для узлов трения химического и нефтегазового оборудования / О.А. Будник, В.А. Свидерский, А.Ф. Будник, К.В. Берладир, П.В. Руденко // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2016. – № 1. – С. 40–43.

118. Будник А. Ф. Полимерные композиты на основе политетрафторэтилена для узлов трения компрессорного оборудования / А. Ф. Будник // Компрессорное и энергетическое машиностроение. – 2013. – № 3. – С. 36–39.

119. Логинов Б. А. Удивительный мир фторполимеров / Б. А. Логинов. – 2-е изд., доп. – Москва : 2009. – 168 с.

120. Свідерський В. А. Фізико-хімічні властивості поверхні каолінів і каолінітвмісних глин та їх водних дисперсій / В. А. Свідерський, В. Г. Сальник, Л. П. Черняк. – Київ : Знання, 2012. – 166 с.

121. Сикорский А. А. Реологическое поведение водных суспензий каолина в присутствии поверхностно-активных веществ / А. А. Сикорский, А. В. Миронюк, В. А. Свидерский // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. - № 2/1 (10). – С. 45-48.

122. Сальник В. Г. Развитие сырьевой базы и технологии производства санитарной керамики / В. Г. Сальник, В. А. Свидерский, Л. П. Черняк // Строительство и техногенная безопасность. – Вып. 31. – С. 80-88.

123. Курявый В. Г. Особенности иерархического и морфологического строения частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена по данным просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии /

В. Г. Курявый, А. К. Цветников, В. М. Бузник // Перспективные материалы. – 2005. – № 3. – С. 86–90.

124. Бузник В. М. Морфология и строение микронных и наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом / В. М. Бузник, В. Г. Курявый // Рос. хим. журнал. – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 131–139.

125. Пат. № 101976 U Україна, МПК C08J5/04. Спосіб приготування порошку політетрафторетилену методом механічної активації / А. Ф. Будник, Х. В. Берладір, П. В. Руденко, В. А. Свідерський. – № u201503443 ; заявл. 14.04.2015 ; опубл. 12.10.2015, Бюл. № 19.

126. Пат. № 110989 U Україна, МПК C08J5/00, C08L27/00. Спосіб одержання полімерної композиції на основі політетрафторетилену / Х. В. Берладір, П. В. Руденко, К. О. Дядюра, В. П. Кашицький, П. П. Савчук. – № u201604525 ; заявл. 22.04.2016 ; опубл. 25.10.2016, Бюл. № 20.

127. Крагельский И. В. Основы расчетов на трение и износ / И. В. Крагельский, М. Н. Добычин, В. С. Комбалов. – Москва : Машиностроение, 1977. – 526 с.

128. Klug H. P. X-Ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials / H. P. Klug, L. E. Alexander // Weinheim : Wiley. – 1974. – 992 p.

129. Степанов М. Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний : справочник / М. Н. Степанов. – Москва : Машиностроение, 1985. – 232 с.

130. Адлер Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – Москва : Наука. 1976. – 280 с.

131. Струк В. А. Технологическая парадигма изготовления изделий из фторопластов / В. А. Струк, А. А. Скаскевич, С. В. Авдейчик // Промышленность региона : проблемы и перспективы инновационного

развития : материалы III международной научно-технической конференции, (Гродно, 16 - 17 мая 2013 г.). – Гродно : ГрГУ, 2013. – С.28–32.

132. Структурная модификация фторопласта-4 с целью повышения эксплуатационно-технологических свойств композитов на его основе / К. В. Берладир, В. А. Свидерский, А. А. Томас, П. В. Руденко, А. Ф. Будник // Матеріали VII Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», березень-травень, 2013 р. – Київ, 2013. – С. 90–91.

133. Будник О. А. Фізико-хімічні методи активації ПТФЕ та композицій на його основі / О. А. Будник, Х. В. Берладір, П. В. Руденко // Матеріали I Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта», 26-27 лютого 2014 р. – Полтава, 2014. – С. 68–71.

134. Influence of mechanical activation polytetrafluoroethylene matrix of tribotechnical composites at its structural and phase transformations and properties / O. A. Budnik, A. F. Budnik, P. V. Rudenko, V. A. Sviderskiy, K. V. Berladir // Functional Materials. – 2015. – Vol. 22, No.4. – P. 499–506.

135. Structural conformation of polytetrafluoroethylene composite material / O. A. Budnik, A. F. Budnik, V. A. Sviderskiy, K. V. Berladir, P. V. Rudenko // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, No. 2. – P. 241–246.

136. Влияние механической активации политетрафторэтиленовой матрицы на ее физико-химические и эксплуатационные свойства / О. А. Будник, В. А. Свидерский, К. В. Берладир, А. Ф. Будник, П. В. Руденко // Научно-теоретический журнал «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова». – 2014. – № 5. – С. 176–179.

137. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Й. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке ; пер. с нем. В. В. Архангельского ; под ред. [и с предисл.] канд. хим. наук Э. Ф. Олейника. – Москва : Химия, 1976. – 472 с.

138. Спектроскопическое исследование модифицированного политетрафторэтилена / Л. Н. Игнатьева, А. К. Цветников, А. Н. Лившиц и др. // Журнал структурной химии. – 2002. – Т. 43, № 1. – С. 69–73.

139. The structures of polytetrafluoroethylene forms modified by various methods / L. Ignatieva, V. Kuryaviy, A. Tsvetnikov et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – Vol. 68, No. 5. – P. 1106–1111.

140. Особенности строения порошковой формы политетрафторэтилена марки “ФЛУРАЛИТ®” / В. М. Бузник, М. В. Гришин, Ю. Е. Вopilov и др. // Перспективные материалы. – 2010. – № 1. – С. 63–67.

141. Берладир К. В. Структурная модификация матричного политетрафторэтилена методами механической активации / К. В. Берладир, В. А. Свицерский // Сборник научных трудов SWorld. – № 4 (37). – 2014. – С. 63–67.

142. Підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей триботехнічних ПТФЕ композитів методами механічної активації / О. А. Будник, Х. В. Берладір, А. Ф. Будник, П. В. Руденко // Проблеми тертя та зношування. – 2014. – № 4 (65). – С. 130–135.

143. Особенности физико-химического воздействия на матрицу при механоактивационной технологии получения политетрафторэтиленовых композитов / О. А. Будник, А. Ф. Будник, К. В. Берладир, П. В. Руденко // Юбилейная Международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова «Наукоемкие технологии и инновации» (XXI научные чтения), 9-10 октября 2014 г. – Белгород, 2014. – С. 50–54.

144. Effect of mechanical activation of matrix polytetrafluoroethylene on its structure and properties / K. V. Berladir, A. F. Budnik, P. V. Rudenko, O. A. Budnik // Тезиси Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2015), 23-26 июня 2015 г. – Гомель, Беларусь. – С. 245.

145. Дрейпер Н. Прикладной регрессионный анализ / Н. Дрейпер, Г. Смит ; перевод с англ.; под ред. Ю. П. Адлера и В. Г. Горского. – Москва : Статистика, 1973. – 392 с.
146. Хамханов К. М. Основы планирования эксперимента : метод. пособие / К. М. Хамханов. – Улан-Удэ : ВСГУТУ, 2001. – 50 с.
147. Гайдадин А. Н. Использование метода композиционного планирования эксперимента для описания технологических процессов : метод. указания / А. Н. Гайдадин, С. А. Ефремова. – Волгоград : ВолгГТУ, 2008. – 16 с.
148. Берладир К. В. Моделирование прочностных характеристик активированной политетрафторэтиленовой матрицы / К. В. Берладир, Е. А. Белоус, Т. П. Говорун // Труды Второй международной конференции «Деформирование и разрушение композиционных материалов и конструкций», 18-20 октября 2016 г. – Москва, 2016. – С. 14–15.
149. Надмолекулярная структурная модификация полимерных композитных материалов на основе политетрафторэтилена в процессе термической обработки / А. А. Ильиных, А. Ф. Будник, А. А. Томас, П. В. Руденко, К. В. Берладир, В. А. Свидерский // Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», березень-квітень, 2014 р. – Київ, 2014. – С. 115–117.
150. Основы формування структури політетрафторетиленового композиту технологією підготовки його інгредієнтів / Х. В. Берладір, А. Ф. Будник, М. Є. Вишегородцева, М. С. Устименко // V Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5», 03-05 грудня 2015 р. – Київ, 2015. – С. 94–96.
151. Берладір Х. В. Антифрикційний композит на основі активованого матричного політетрафторетилену / Х. В. Берладір, А. Ф. Будник, К. О. Дядюра // Міжвузівський збірник «НАУКОВІ НОТАТКИ» (за галузями знань «Технічні науки»). – 2015. – Вип. 50. – С. 18–20.

152. Вуглецевоволокнистий композит на основі модифікованого матричного політетрафторетилену / Х. В. Берладір, А. Ф. Будник, П. В. Руденко, О. А. Будник // Матеріали II Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта», 25-26 березня 2015 р. – Полтава, 2015. – С. 36–39.

153. Антифрикционный политетрафторэтиленовый композит на основе модифицированной матрицы / К. В. Берладир, А. Ф. Будник, П. В. Руденко, О. А. Будник // Тезисы Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2015), 23-26 июня 2015 г. – Гомель, Беларусь. – С. 247.

154. Влияние геомодификатора на структуру и свойства механически активированного политетрафторэтилена / К. В. Берладир, А. Ф. Будник, В. А. Сви́дерский, О. А. Будник, П. В. Руденко // Журнал інженерних наук. – 2015. – Т. 2, № 1. – С. F1-F5.

155. Композитный материал на основе механически активированного политетрафторэтилена и геомодификатора / К. В. Берладир, А. Ф. Будник, П. В. Руденко, О. А. Будник // Материалы XI Международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании», 05-12 июня 2015 г. – Варна, Болгария, 2015. – Т. 1. – С. 36–39.

156. Фізико-хімічні аспекти механічної активації політетрафторетиленової композиції при отриманні та рециклінгу / А. Ф. Будник, Х. В. Берладір, В. А. Сви́дерський, О. А. Будник, П. В. Руденко, А. А. Ільїних // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2/11 (68). – С. 9–15.

157. Nanostructural modification of polytetrafluoroethylene and its composition by energy influence / K. V. Berladir, T. P. Hovorun, V. A. Sviderskiy, P. V. Rudenko, M. E. Vyshehorodtseva // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. – Vol. 8, No 1. – P. 01033-1–01033-5.

158. Berladir K. V. Designing and examining polytetrafluoroethylene composites for tribotechnical purposes with activated ingredients / K. V. Berladir,



V. A. Sviderskiy // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 6 (84). – P. 14–21.

159. Пат. № 102877 U Україна, МПК C08L77/00. Полімерний композиційний матеріал на основі політетрафторетилену / А. Ф. Будник, Х. В. Берладір, П. В. Руденко, В. А. Свідерський. – № u201504758 ; заявл. 18.05.2015 ; опубл. 25.11.2015, Бюл. № 22.

160. Вплив нанорозмірної легуючої домішки сополімеру політетрафторетилену на його структуру та властивості / Х. В. Берладір, П. В. Руденко, К. О. Дядюра, А. І. Мартинов // Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6», 01-02 грудня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 100–101.

161. Структурированные нанообъекты политетрафторэтиленовых композитов / А. Ф. Будник, П. В. Руденко, К. В. Берладир, О. А. Будник // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 02022-1–02022-9.

162. Углефторопластовые композиты с бинарным наполнителем для работы в узлах трения / А. Ф. Будник, В. А. Свидерский, А. А. Томас, П. В. Руденко, К. В. Берладир // Материалы IX Международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании», 31 мая - 7 июня 2013 г. – Варна, Болгария, 2013. – Т. 3. – С. 27–29.

163. Антифрикционные фторопластовые композиты для работы во влажных средах / А. Ф. Будник, В. А. Свидерский, А. А. Томас, К. В. Берладир // Тезисы Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2013), 24-27 июня 2013 г. – Гомель, Беларусь. – С. 273.

164. Будник А. Ф. Разработка абразивостойкого трехкомпонентного композитного материала на основе политетрафторэтилена : дис. ... канд. техн. наук / А. Ф. Будник. – Киев, 1993. – 132 с.

165. Сіренко Г. О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон : дис. ... докт. техн. наук / Г. О. Сіренко. – Київ, 1997. – 431 с.

166. Шаповалов С. П. Разработка новых структур износостойких композитов, применяемых в узлах трения / С. П. Шаповалов, А. Ф. Будник // Тез. докл. респуб. науч.-техн. конф. «Материалы и упрочняющие технологии - 92». – Курск, 1992. – С. 117-124.

167. Фирстов С. А. Актуальные проблемы определения характеристик деформации, упругости и прочности новых материалов, а также структурных и фазовых превращений в них методом индентирования / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский // Материалы XLVI Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», ч. 2, Витебск, 2007. – С. 3–8.

168. Дизайн полімерного композиту, змодельованого сферами та еліпсоїдами за критерієм узгодження властивостей / А. Ф. Будник, В. А. Свідерський, А. О. Томас, П. В. Руденко, Х. В. Берладір // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 2/5 (62). – С. 20–26.

169. Эффективные упругие характеристики антифрикционных композитов на эпоксидной основе / В. И. Колесников, В. В. Бардушкин, А. В. Лапицкий и др. // Вестник южного научного центра РАН. – 2010. – Т. 6, № 1. – С. 5–10.

170. Оптимізація полімерного композиту, наповненого сферичними та еліпсоїдними частинками, за теоретичним критерієм узгодження пружних та пластичних властивостей / Г. О. Сіренко, Л. В. Базюк, А. Ф. Будник, С. П. Шаповалов // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 3. – С. 727–747.

171. Berdichevsky V. L. Variational principles of continuum mechanics. Interaction of mechanics and mathematics. I. Fundamentals. – Springer, 2009. – 586 p.

172. Дудукаленко В. В. Моделирование пластических свойств материала на основе параметров мезоструктуры / В. В. Дудукаленко // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. Серия: Механика предельного состояния. – 2011. – № 2 (10). – С. 25–103.

173. Розробка математичної моделі структурованого композитного матеріалу з наповнювачами різної природи / Х. В. Берладір, К. О. Дядюра, С. П. Шаповалов, П. В. Руденко // Міжвузівський збірник «НАУКОВІ НОТАТКИ» (за галузями знань «Технічні науки»). – 2016. – Вип. 54. – С. 41–43.

174. Створення критеріїв оптимального проектування структури антифрикційного композиційного матеріалу / Х. В. Берладір, С. П. Шаповалов, К. О. Дядюра, П. В. Руденко, М. С. Устименко // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу СТПК-2016», 14-18 вересня 2016 року. – Херсон, 2016. – С. 100–101.

175. Physicochemical principles of polymer composite materials technology based on polytetrafluoroethylene / K. V. Berladir, O. A. Budnik, K. A. Dyadyura, V. A. Svidersky, Ya. O. Kravchenko // High Temperature Material Processes. – 2016. – № 20 (2). – P. 157–184.

176. «Отраслевая инструкция по определению экономической эффективности использования в народном хозяйстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений». Режим доступа: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=ESU;n=24738;frame=6#0>

## ДОДАТОК А

Програма статистичного аналізу даних експериментів і математичного моделювання процесу механічної активації ПТФЕ в математичному пакеті

## MathCAD 14

Regression y1

$$\begin{aligned}
 x_0 &:= \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} & x_1 &:= \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & x_2 &:= \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} & xa_1 &:= \begin{pmatrix} 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ -0.67 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ -0.67 \\ -0.67 \end{pmatrix} & xa_2 &:= \begin{pmatrix} 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ -0.67 \\ -0.67 \\ -0.67 \\ 0.33 \\ 0.33 \end{pmatrix} \\
 xa_{12} &:= (x_1 \cdot x_2) = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & y_1 &:= \begin{pmatrix} 10.2 \\ 19.6 \\ 17.3 \\ 18.0 \\ 23.5 \\ 24.8 \\ 21.6 \\ 18.2 \\ 10.7 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$b_1 := \frac{(x_1 \cdot y_1)}{\sum_{i=0}^8 (x_{1i})^2} = 2.217$$

$$b_2 := \frac{(x_2 \cdot y_1)}{\sum_{i=0}^8 (x_{2i})^2} = 2.167 \quad +$$

$$b_{11} := \frac{(xa_1 \cdot y_1)}{\sum_{i=0}^8 (xa_{1i})^2} = 0.843$$

$$b_{22} := \frac{(xa_2 \cdot y_1)}{\sum_{i=0}^8 (xa_{2i})^2} = -7.906$$

$$b_{12} := \frac{(xa_{12} \cdot y_1)}{\sum_{i=0}^8 (xa_{12i})^2} = -2.175$$

x2

$$b_0 := \left[ \frac{(x_0 \cdot y_1)}{\sum_{i=0}^8 (x_{0i})^2} \right] - 0.67b_{11} - 0.67b_{22} = 22.943$$

$$y_1(x_1, x_2) := 22.943 + 2.217x_1 + 2.167x_2 - 2.175x_1 \cdot x_2 + 0.8435x_1^2 - 7.9065x_2^2$$

$$n := 0 \quad \tau := 0 \quad x1 := \frac{(n - 7000)}{2000} \quad x2 := \frac{(\tau - 5)}{2}$$

$$y1 := 22.943 + 2.217 \frac{(n - 7000)}{2000} + 2.167x2 - 2.175 \frac{(n - 7000)}{2000} \cdot x2 + 0.8435 \left[ \frac{(n - 7000)}{2000} \right]^2 - 7.9065x2^2$$

Symbolics,variable(substitute)

$$24.656 \cdot \tau - 0.00054375 \cdot \tau \cdot n - 1.976625 \cdot \tau^2 + 2.10875e-7 \cdot n^2 + 0.000875 \cdot n - 48.348$$

$$\sigma(n, \tau) := 24.656 \cdot \tau - 0.00054375 \cdot \tau \cdot n - 1.976625 \cdot \tau^2 + 2.10875e-7 \cdot n^2 + 0.000875 \cdot n - 48.348$$

ORIGIN := 0

$$y1 := \begin{pmatrix} 10.2 \\ 19.6 \\ 17.3 \\ 18.0 \\ 23.5 \\ 24.8 \\ 21.6 \\ 18.2 \\ 10.7 \end{pmatrix} \quad x1 := \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad x2 := \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad y1exp := \begin{pmatrix} 10.1 & 10.5 & 10.3 & 9.9 & 10.2 \\ 19.5 & 19.3 & 19.9 & 19.8 & 19.6 \\ 17.2 & 16.9 & 17.8 & 17.1 & 17.5 \\ 17.6 & 18.2 & 18.3 & 18.1 & 18.8 \\ 22.9 & 23.6 & 23.7 & 23.4 & 23.8 \\ 25.4 & 24.9 & 24.8 & 24.6 & 25.1 \\ 21.8 & 21.7 & 21.4 & 21.7 & 21.6 \\ 18.5 & 17.7 & 17.9 & 18.0 & 18.9 \\ 10.8 & 10.9 & 10.6 & 10.4 & 10.7 \end{pmatrix}$$

$$y1p(x1, x2) := 22.943 + 2.217x1 + 2.167x2 - 2.175x1 \cdot x2 + 0.8435x1^2 - 7.9065x2^2$$

$$\underline{Y1} := \begin{pmatrix} y1p(-1, -1) \\ y1p(1, -1) \\ y1p(-1, 1) \\ y1p(-1, 1) \\ y1p(1, 1) \\ y1p(0, 0) \\ y1p(1, 0) \\ y1p(-1, 0) \\ y1p(0, -1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 9.321 \\ 18.105 \\ 18.005 \\ 18.005 \\ 18.089 \\ 22.943 \\ 26.003 \\ 21.57 \\ 12.87 \end{pmatrix}$$

$$n := 5 \quad j := 0..4 \quad j := 1..9$$

$$si1 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y1_0 - y1exp(0,i)]^2}{n-1}} = 0.224 \quad si3 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y1_2 - y1exp(2,i)]^2}{n-1}} = 0.354$$

$$si2 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y1_1 - y1exp(1,i)]^2}{n-1}} = 0.24 \quad si4 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y1_3 - y1exp(3,i)]^2}{n-1}} = 0.485$$

$$si5 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y1_4 - y1exp(4,i)]^2}{n-1}} = 0.357 \quad si6 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y1_5 - y1exp(5,i)]^2}{n-1}} = 0.354$$

$$si7 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y1_6 - y1exp(6,i)]^2}{n-1}} = 0.158 \quad si8 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y1_7 - y1exp(7,i)]^2}{n-1}} = 0.49$$

$$si9 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y1_8 - y1exp(8,i)]^2}{n-1}} = 0.194$$

$$i := 0..8 \quad j := 0..4 \quad t := 2.78$$

| $y1_i =$ | $y1_0 - y1exp(0,j)$ | $[y1_1 - y1exp(1,j)]$ | $[y1_2 - y1exp(2,j)]$ | $[y1_3 - y1exp(3,j)]$ |
|----------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 10.2     | si1                 | si2                   | si3                   | si4                   |
| 19.6     | 0.447               | 0.417                 | 0.283                 | 0.825                 |
| 17.3     | -1.342              | 1.251                 | 1.131                 | -0.413                |
| 18       | -0.447              | -1.251                | -1.414                | -0.619                |
| 23.5     | 1.342               | -0.834                | 0.566                 | -0.206                |
| 24.8     | 0                   | 0                     | -0.566                | -1.65                 |
| 21.6     |                     |                       |                       |                       |
| 18.2     |                     |                       |                       |                       |
| 10.7     |                     |                       |                       |                       |

| $[y1_4 - y1exp(4,j)]$ | $[y1_5 - y1exp(5,j)]$ | $[y1_6 - y1exp(6,j)]$ | $[y1_7 - y1exp(7,j)]$ | $[y1_8 - y1exp(8,j)]$ |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| si5                   | si6                   | si7                   | si8                   | si9                   |
| 1.68                  | -1.697                | -1.265                | -0.612                | -0.516                |
| -0.28                 | -0.283                | -0.632                | 1.021                 | -1.033                |
| -0.56                 | 0                     | 1.265                 | 0.612                 | 0.516                 |
| 0.28                  | 0.566                 | -0.632                | 0.408                 | 1.549                 |
| -0.84                 | -0.849                | 0                     | -1.429                | 0                     |

$$i := 0..8$$

$$N := 9$$

$$S := \begin{pmatrix} 0.224 \\ 0.24 \\ 0.354 \\ 0.485 \\ 0.357 \\ 0.356 \\ 0.158 \\ 0.49 \\ 0.194 \end{pmatrix} \quad S2y := (S \cdot S) = \begin{pmatrix} 0.05 \\ 0.058 \\ 0.125 \\ 0.235 \\ 0.127 \\ 0.127 \\ 0.025 \\ 0.24 \\ 0.038 \end{pmatrix}$$

$$S2v := \frac{\left( \sum_{i=0}^8 S2y_i \right)}{N} = 0.583$$

$$dy := (y1 - Y1) = \begin{pmatrix} 0.879 \\ 1.495 \\ -0.705 \\ -0.089 \\ 0.557 \\ -1.203 \\ 0.03 \\ 0.997 \\ -2.17 \end{pmatrix} \quad dy2 := (dy \cdot dy) = \begin{pmatrix} 0.773 \\ 2.235 \\ 0.497 \\ 7.921 \times 10^{-3} \\ 0.31 \\ 1.448 \\ 9.302 \times 10^{-4} \\ 0.993 \\ 4.707 \end{pmatrix}$$

$$f := 6$$

$$S2ad := \frac{\left( \sum_{i=0}^8 dy2_i \right)}{f} = 1.829$$

$$Ft := 4.28$$

$$Fr := \frac{S2ad}{S2v} = 3.136$$

Regression y2

$$\begin{array}{ccccc}
 \mathbf{x0} := \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} & \mathbf{x1} := \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & \mathbf{x2} := \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} & \mathbf{xa1} := \begin{pmatrix} 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ -0.67 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ -0.67 \\ -0.67 \end{pmatrix} & \mathbf{xa2} := \begin{pmatrix} 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ -0.67 \\ -0.67 \\ -0.67 \\ 0.33 \\ 0.33 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc}
 \mathbf{xa12} := (\mathbf{x1} \cdot \mathbf{x2}) = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & \mathbf{y2} := \begin{pmatrix} 240 \\ 290 \\ 280 \\ 340 \\ 400 \\ 415 \\ 380 \\ 300 \\ 270 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$b1 := \frac{(\mathbf{x1} \cdot \mathbf{y2})}{\sum_{i=0}^8 (\mathbf{x1}_i)^2} = 24.167$$

$$b2 := \frac{(\mathbf{x2} \cdot \mathbf{y2})}{\sum_{i=0}^8 (\mathbf{x2}_i)^2} = 20$$

$$b11 := \frac{(\mathbf{xa1} \cdot \mathbf{y2})}{\sum_{i=0}^8 (\mathbf{xa1}_i)^2} = 0.8$$

$$b22 := \frac{(\mathbf{xa2} \cdot \mathbf{y2})}{\sum_{i=0}^8 (\mathbf{xa2}_i)^2} = -111.6$$

$$b12 := \frac{(\mathbf{xa12} \cdot \mathbf{y2})}{\sum_{i=0}^8 (\mathbf{xa12}_i)^2} = 2.5$$

$$b0 := \left[ \frac{(\mathbf{x0} \cdot \mathbf{y2})}{\sum_{i=0}^8 (\mathbf{x0}_i)^2} \right] - 0.67b11 - 0.67b22 = 397.7$$

$$y2p(x1, x2) := 397.7 + 24.167x1 + 20x2 - 111.6x2^2$$



$$n := 0 \quad \tau := 0 \quad x1 := \frac{(n - 7000)}{2000} \quad x2 := \frac{(\tau - 5)}{2}$$

$$y2(x1, x2) := 397.7 + 24.167 \cdot \frac{(n - 7000)}{2000} + 20x2 - 111.6x2^2$$

$$397.7 + 24.167 \cdot \frac{(n - 7000)}{2000} + 20x2 - 111.6x2^2$$

Symbolics, variable(substitute)

$$289.0 \cdot \tau - 27.9 \cdot \tau^2 + 0.0120835 \cdot n - 434.3845$$

$$\delta(n, \tau) := 289.0 \cdot \tau - 27.9 \cdot \tau^2 + 0.0120835 \cdot n - 434.3845$$

$$\text{ORIDGIN} := 0$$

$$y2 := \begin{pmatrix} 240 \\ 290 \\ 280 \\ 340 \\ 400 \\ 415 \\ 380 \\ 300 \\ 270 \end{pmatrix} \quad x1 := \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad x2 := \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad y2exp := \begin{pmatrix} 242 & 239 & 237 & 243 & 239 \\ 289 & 287 & 289 & 291 & 294 \\ 278 & 277 & 282 & 284 & 279 \\ 336 & 338 & 344 & 343 & 339 \\ 401 & 399 & 400 & 398 & 402 \\ 418 & 411 & 413 & 419 & 414 \\ 381 & 383 & 379 & 380 & 377 \\ 302 & 298 & 304 & 296 & 300 \\ 272 & 267 & 274 & 269 & 268 \end{pmatrix}$$

$$y2p(x1, x2) := 397.7 + 24.167 \cdot x1 + 20x2 - 111.6x2^2$$

$$Y2 := \begin{pmatrix} y2p(-1, -1) \\ y2p(1, -1) \\ y2p(-1, 1) \\ y2p(1, 1) \\ y2p(0, 0) \\ y2p(1, 0) \\ y2p(-1, 0) \\ y2p(0, 1) \\ y2p(0, -1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 241.933 \\ 290.267 \\ 281.933 \\ 330.267 \\ 397.7 \\ 421.867 \\ 373.533 \\ 306.1 \\ 266.1 \end{pmatrix}$$

$$n := 5 \quad j := 0..4 \quad j := 1..9$$

$$si1 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y2_0 - y2_{exp(0,i)}]^2}{n-1}} = 2.449$$

$$si3 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y2_2 - y2_{exp(2,i)}]^2}{n-1}} = 2.915$$

$$si2 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y2_1 - y2_{exp(1,i)}]^2}{n-1}} = 2.646$$

$$si4 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y2_3 - y2_{exp(3,i)}]^2}{n-1}} = 3.391$$

$$si5 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y2_4 - y2_{exp(4,i)}]^2}{n-1}} = 1.581$$

$$si6 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y2_5 - y2_{exp(5,i)}]^2}{n-1}} = 3.391$$

$$si7 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y2_6 - y2_{exp(6,i)}]^2}{n-1}} = 2.236$$

$$si8 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y2_7 - y2_{exp(7,i)}]^2}{n-1}} = 3.162$$

$$si9 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y2_8 - y2_{exp(8,i)}]^2}{n-1}} = 2.915$$

$$i := 0..8 \quad j := 0..4 \quad t := 2.78$$

| $y2_i =$ | $y2_0 - y2_{exp(0,j)}$ | $[y2_1 - y2_{exp(1,j)}]$ | $[y2_2 - y2_{exp(2,j)}]$ | $[y2_3 - y2_{exp(3,j)}]$ |
|----------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 240      | si1                    | si2                      | si3                      | si4                      |
| 290      | -0.816                 | 0.378                    | 0.686                    | 1.18                     |
| 280      | 0.408                  | 1.134                    | 1.029                    | 0.59                     |
| 340      | 1.225                  | 0.378                    | -0.686                   | -1.18                    |
| 400      | -1.225                 | -0.378                   | -1.372                   | -0.885                   |
| 415      | 0.408                  | -1.512                   | 0.343                    | 0.295                    |
| 380      |                        |                          |                          |                          |
| 300      |                        |                          |                          |                          |
| 270      |                        |                          |                          |                          |

| $[y24 - y2\exp(4,j)]$ | $[y25 - y2\exp(5,j)]$ | $[y26 - y2\exp(6,j)]$ | $[y27 - y2\exp(7,j)]$ | $[y28 - y2\exp(8,j)]$ |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| si5                   | si6                   | si7                   | si8                   | si9                   |
| -0.632                | -0.885                | -0.447                | -0.632                | -0.686                |
| 0.632                 | 1.18                  | -1.342                | 0.632                 | 1.029                 |
| 0                     | 0.59                  | 0.447                 | -1.265                | -1.372                |
| 1.265                 | -1.18                 | 0                     | 1.265                 | 0.343                 |
| -1.265                | 0.295                 | 1.342                 | 0                     | 0.686                 |

$$i := 0..8$$

$$N := 9$$

$$S := \begin{pmatrix} si1 \\ si2 \\ si3 \\ si4 \\ si5 \\ si6 \\ si7 \\ si8 \\ si9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.449 \\ 2.646 \\ 2.915 \\ 3.391 \\ 1.581 \\ 3.391 \\ 2.236 \\ 3.162 \\ 2.915 \end{pmatrix}$$

$$S2y := (S \cdot S) = \begin{pmatrix} 6 \\ 7 \\ 8.5 \\ 11.5 \\ 2.5 \\ 11.5 \\ 5 \\ 10 \\ 8.5 \end{pmatrix}$$

$$dy := (y2 - Y2) = \begin{pmatrix} -1.933 \\ -0.267 \\ -1.933 \\ 9.733 \\ 2.3 \\ -6.867 \\ 6.467 \\ -6.1 \\ 3.9 \end{pmatrix}$$

$$f := 6$$

$$S2v := \frac{\left( \sum_{i=0}^8 S2y_i \right)}{N} = 10.451$$

$$dy2 := (dy \cdot dy) = \begin{pmatrix} 3.736 \\ 0.071 \\ 3.736 \\ 94.731 \\ 5.29 \\ 47.156 \\ 41.822 \\ 37.21 \\ 15.21 \end{pmatrix}$$

$$S2ad := \frac{\left( \sum_{i=0}^8 dy2_i \right)}{f} = 41.494$$

$$Ft := 4.28$$

$$Fr := \frac{S2ad}{S2v} = 3.97$$

Regression y3

$$\begin{aligned}
 x0 &:= \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} & x1 &:= \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & x2 &:= \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} & xa1 &:= \begin{pmatrix} 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ -0.67 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ -0.67 \\ -0.67 \end{pmatrix} & xa2 &:= \begin{pmatrix} 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ 0.33 \\ -0.67 \\ -0.67 \\ -0.67 \\ 0.33 \\ 0.33 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 xa12 &:= (x1 - x2) = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & y3 &:= \begin{pmatrix} 108 \\ 89 \\ 80 \\ 72 \\ 82 \\ 61 \\ 93 \\ 71.7 \\ 97 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$b1 := \frac{(x1 \cdot y3)}{8 \sum_{i=0}^7 (x1_i)^2} = -9.833$$

$$b2 := \frac{(x2 \cdot y3)}{8 \sum_{i=0}^7 (x2_i)^2} = -11.717$$

$$b11 := \frac{(xa1 \cdot y3)}{8 \sum_{i=0}^7 (xa1_i)^2} = -0.989$$

$$b22 := \frac{(xa2 \cdot y3)}{8 \sum_{i=0}^7 (xa2_i)^2} = 7.62$$

$$b12 := \frac{(xa12 \cdot y3)}{8 \sum_{i=0}^7 (xa12_i)^2} = 2.75$$

$$b0 := \left[ \frac{(x0 \cdot y3)}{8 \sum_{i=0}^7 (x0_i)^2} \right] - 0.67b11 - 0.67b22 = 78.491$$

x2

$$y3(x1, x2) := 78.49 - 9.83 \cdot x1 - 11.72 \cdot x2 + 7.62x2^2$$

$$n := 0 \quad \tau := 0 \quad x1 := \frac{(n - 7000)}{2000} \quad x2 := \frac{(\tau - 5)}{2}$$

$$y3(x1, x2) := 78.49 - 9.83 \cdot \frac{(n - 7000)}{2000} - 11.72x2 + 7.62x2^2$$

$$78.49 - 9.83 \cdot \frac{(n - 7000)}{2000} - 11.72x2 + 7.62x2^2$$

Symbolics, variable(substitute)

$$1.905 \cdot \tau^2 - 24.91 \cdot \tau - 0.004915 \cdot n + 189.82$$

$$I(n, \tau) := 1.905 \cdot \tau^2 - 24.91 \cdot \tau - 0.004915 \cdot n + 189.82$$

$$\text{ORIGIN} := 0$$

$$y3 := \begin{pmatrix} 108 \\ 89 \\ 80 \\ 72 \\ 82 \\ 61 \\ 93 \\ 71.7 \\ 97 \end{pmatrix} \quad x1 := \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad x2 := \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad y3\text{exp} := \begin{pmatrix} 108.3 & 106.5 & 107.5 & 109.5 & 108.2 \\ 90.1 & 87.4 & 89.3 & 90.6 & 87.6 \\ 79.4 & 82.7 & 80.0 & 77.3 & 80.6 \\ 71.8 & 69.9 & 72.6 & 74.1 & 71.6 \\ 81.9 & 84.1 & 81.6 & 79.9 & 82.5 \\ 61.5 & 59.2 & 60.7 & 62.8 & 60.8 \\ 93.2 & 95.3 & 92.4 & 90.7 & 93.4 \\ 72.0 & 73.1 & 71.5 & 70.3 & 71.6 \\ 96.9 & 95.9 & 98.3 & 98.1 & 95.8 \end{pmatrix}$$

$$y3p(x1, x2) := 78.49 - 9.83 \cdot x1 - 11.72 \cdot x2 + 7.62x2^2$$

$$Y3 := \begin{pmatrix} y3p(-1, -1) \\ y3p(1, -1) \\ y3p(-1, 1) \\ y3p(1, 1) \\ y3p(0, 0) \\ y3p(1, 0) \\ y3p(-1, 0) \\ y3p(0, 1) \\ y3p(0, -1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 107.66 \\ 88 \\ 84.22 \\ 64.56 \\ 78.49 \\ 68.66 \\ 88.32 \\ 74.39 \\ 97.83 \end{pmatrix}$$

$$n := 5 \quad j := 0..4 \quad j := 1..9$$

$$si1 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y3_0 - y3_{\exp(0,i)}]^2}{n-1}} = 1.105$$

$$si3 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y3_2 - y3_{\exp(2,i)}]^2}{n-1}} = 1.956$$

$$si2 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y3_1 - y3_{\exp(1,i)}]^2}{n-1}} = 1.447$$

$$si4 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y3_3 - y3_{\exp(3,i)}]^2}{n-1}} = 1.531$$

$$si5 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y3_4 - y3_{\exp(4,i)}]^2}{n-1}} = 1.52$$

$$si6 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y3_5 - y3_{\exp(5,i)}]^2}{n-1}} = 1.31$$

$$si7 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y3_6 - y3_{\exp(6,i)}]^2}{n-1}} = 1.669$$

$$si8 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y3_7 - y3_{\exp(7,i)}]^2}{n-1}} = 1.007$$

$$si9 := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^4 [y3_8 - y3_{\exp(8,i)}]^2}{n-1}} = 1.179$$

$$i := 0..8 \quad j := 0..4 \quad t := 2.78$$

| $y3_i =$ | $\frac{y3_0 - y3_{\exp(0,j)}}{si1}$ | $\frac{[y3_1 - y3_{\exp(1,j)}]}{si2}$ | $\frac{[y3_2 - y3_{\exp(2,j)}]}{si3}$ | $\frac{[y3_3 - y3_{\exp(3,j)}]}{si4}$ |
|----------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 108      |                                     |                                       |                                       |                                       |
| 89       | -0.272                              | -0.76                                 | 0.307                                 | 0.131                                 |
| 80       | 1.358                               | 1.105                                 | -1.381                                | 1.371                                 |
| 72       | 0.453                               | -0.207                                | 0                                     | -0.392                                |
| 82       | -1.358                              | -1.105                                | 1.381                                 | -1.371                                |
| 61       | -0.181                              | 0.967                                 | -0.307                                | 0.261                                 |
| 93       |                                     |                                       |                                       |                                       |
| 71.7     |                                     |                                       |                                       |                                       |
| 97       |                                     |                                       |                                       |                                       |

| $\frac{[y34 - y3\exp(4,j)]}{si5}$ | $\frac{[y35 - y3\exp(5,j)]}{si6}$ | $\frac{[y36 - y3\exp(6,j)]}{si7}$ | $\frac{[y37 - y3\exp(7,j)]}{si8}$ | $\frac{[y38 - y3\exp(8,j)]}{si9}$ |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0.066                             | -0.382                            | -0.12                             | -0.298                            | 0.085                             |
| -1.382                            | 1.374                             | -1.378                            | -1.39                             | 0.933                             |
| 0.263                             | 0.229                             | 0.36                              | 0.199                             | -1.103                            |
| 1.382                             | -1.374                            | 1.378                             | 1.39                              | -0.933                            |
| -0.329                            | 0.153                             | -0.24                             | 0.099                             | 1.018                             |

$$i := 0..8$$

$$N := 9$$

$$S := \begin{pmatrix} si1 \\ si2 \\ si3 \\ si4 \\ si5 \\ si6 \\ si7 \\ si8 \\ si9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.105 \\ 1.447 \\ 1.956 \\ 1.531 \\ 1.52 \\ 1.31 \\ 1.669 \\ 1.007 \\ 1.179 \end{pmatrix} \quad S2y := (S \cdot S) = \begin{pmatrix} 1.22 \\ 2.095 \\ 3.825 \\ 2.345 \\ 2.31 \\ 1.715 \\ 2.785 \\ 1.015 \\ 1.39 \end{pmatrix}$$

$$dy := (y3 - Y3) = \begin{pmatrix} 0.34 \\ 1 \\ -4.22 \\ 7.44 \\ 3.51 \\ -7.66 \\ 4.68 \\ -2.69 \\ -0.83 \end{pmatrix} \quad f := 6$$

$$S2v := \frac{\left( \sum_{i=0}^8 S2y_i \right)}{N} = 7.67$$

$$dy3 := (dy \cdot dy) = \begin{pmatrix} 0.116 \\ 1 \\ 17.808 \\ 55.354 \\ 12.32 \\ 58.676 \\ 21.902 \\ 7.236 \\ 0.689 \end{pmatrix}$$

$$S2ad := \frac{\left( \sum_{i=0}^8 dy3_i \right)}{f} = 29.183$$

$$Ft := 4.28$$

$$Fr := \frac{S2ad}{S2v} = 3.804$$

## ДОДАТОК Б

Документи, що підтверджують впровадження результатів роботи

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор  
ТОВ «Науково-впровадницьке  
підприємство СумиПластПолімер»  
О. В. Дудник  
«08» лютого 2016 р.



АКТ

м. Суми

лютий 2016 р.

Даний акт впровадження свідчить про те, що результати дисертаційної роботи Берладір Христини Володимирівни на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – «Технологія полімерних та композиційних матеріалів» використані в науково-виробничій діяльності ТОВ «Науково-впровадницьке підприємство СумиПластПолімер».

Поршневі кільця 3–4 ступені компресора 4ГМ 2,5 У–3,4/2,8–251, що входять до складу АГНКС, були виготовлені з розробленого матеріалу та пройшли натурні випробування.

Напрацювання кілець до контрольного розбирання склало 600 годин.

За результатами випробувань досліджуваних партій встановлено, що кільця, отримані з матеріалу, розробленого за авторською технологією та представленого в дисертаційній роботі Берладір Х. В., знаходяться в робочому стані без змін; стан пари тертя «поршневі кільця – циліндр» добрий. Прогнозоване напрацювання складе не менше 3800 годин.

Головний інженер

І. В. Радченко



Акт впровадження результатів дисертаційної роботи  
в навчальний процес

**ЗАТВЕРДЖУЮ**  
Перший проректор  
Сумського державного  
університету  
доц., к. т. н. В. Д. Карпуша  
« 10 » листопада 2016 р.



АКТ

впровадження матеріалу кандидатської дисертації аспірантки кафедри хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Берладір Христини Володимирівни в навчальний процес.

Даним актом затверджується, що результати дисертаційної роботи Берладір Христини Володимирівни, які представлені на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук впроваджено в навчальний процес на факультеті технічних систем і енергоефективних технологій Сумського державного університету в курсах «Порошкові та композиційні матеріали», «Неметалеві матеріали», «Фізика і механіка тертя та зношування», «Наукові основи вибору матеріалів і прогресивних технологій» спеціальності 132 «Матеріалознавство». До складу курсів включені розділи: експериментальні дослідження фізико-механічних і триботехнічних характеристик полімерних композитних матеріалів на основі політетрафторетилену, теоретичні основи моделювання структури композиту з волокнистим та дисперсним наповнювачем. Результати досліджень використовуються при підготовці лекцій, лабораторних робіт, а також курсових та дипломних проектів.

Декан факультету технічних систем  
і енергоефективних технологій,  
доц., к. т. н.



О. Г. Гусак

Зав. кафедрою прикладного матеріалознавства  
та технології конструкційних матеріалів,  
проф., д. т. н.



К. О. Дядюра

## ДОДАТОК В

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор  
ТОВ «Науково-впровадницьке  
підприємство СумиПластПолімер»  
О.В. Дудник  
« 19 » вересня 2016 р.



Очікуваний технічний та економічний ефекти від застосування розроблених  
ПТФЕ-композитів триботехнічного призначення

На основі даних акту випробування (додаток Б) та результатів практичного випробування ПТФЕ-композитів з механоактивованими інгредієнтами (розділ 5) було розраховано очікуваний технічний ефект від заміни промислового матеріалу Ф4ВВ20 (ТУ 301-05-16-89) на розроблені композити, які володіють підвищеними показниками експлуатаційних властивостей.

Встановлено, що розроблені ПТФЕ-композити з механоактивованими наповнювачами підвищують зносостійкість та довговічність вузла тертя: при використанні в якості другого наповнювача БВ зносостійкість підвищується в 3,78 рази, довговічність – в 1,46 рази; каоліну – зносостійкість підвищується в 6,0 разів, довговічність – в 1,90 рази; коксу – зносостійкість підвищується в 4,10 рази, довговічність – в 1,54 рази; графіту – зносостійкість підвищується в 4,25 рази, довговічність – в 1,39 рази; сухої домішки «Форум» – зносостійкість підвищується в 4,86 рази, довговічність – в 1,79 рази у порівнянні з промисловим аналогом (ТУ 301-05-16-89).

Отже, з точки зору очікуваного технічного ефекту, найефективнішим ПТФЕ-композитом за експлуатаційними показниками виявився Ф4ВВ14КС6.

Для оцінки очікуваного економічного ефекту від застосування розроблених ПТФЕ-композитів триботехнічного призначення розраховано вартість вихідних інгредієнтів (табл. В.1), а також 100 г. розроблених складів композитів (табл. В.2).

Таблиця В.1 – Вартість інгредієнтів ПТФЕ-композитів

| № | Матеріал             | Вартість                         |
|---|----------------------|----------------------------------|
| 1 | Політетрафторетилен  | 360 грн./кг                      |
| 2 | Вуглецеве волокно    | 2700 грн./кг                     |
| 3 | Базальтове волокно   | 45 грн./кг                       |
| 4 | Каолін               | 1500 грн./т.                     |
| 5 | Кокс                 | 5300 грн./т.                     |
| 6 | Графіт               | 6000 грн./т.                     |
| 7 | Суша добавка «Форум» | 302,28 грн./50 г. (750 р./50 г.) |

Таблиця В.2 – Розрахункова вартість розроблених складів ПТФЕ-композитів

| № | Інгредієнти композиції    | Вартість, грн.              |            |           |          |           |          |
|---|---------------------------|-----------------------------|------------|-----------|----------|-----------|----------|
|   |                           | Ф4ВВ20<br>(ТУ 301-05-16-89) | Ф4ВВ10БВ10 | Ф4ВВ14КС6 | Ф4ВВ5К15 | Ф4ВВ15Гр5 | Ф4ВВ19Ф1 |
| 1 | Політетрафторетилен       | 28,8                        |            |           |          |           |          |
| 2 | Вуглецеве волокно         | 54                          | 27         | 37,8      | 13,5     | 40,5      | 51,3     |
| 3 | Базальтове волокно        | –                           | 0,45       | –         | –        | –         | –        |
| 4 | Каолін                    | –                           | –          | 0,01      | –        | –         | –        |
| 5 | Кокс                      | –                           | –          | –         | 0,79     | –         | –        |
| 6 | Графіт                    | –                           | –          | –         | –        | 0,3       | –        |
| 7 | Суша добавка «Форум»      | –                           | –          | –         | –        | –         | 6,05     |
| 8 | Вартість 100 г. композиту | 82,80                       | 56,25      | 66,61     | 43,09    | 69,60     | 86,15    |

Заміна промислового матеріалу Ф4ВВ20 (ТУ 301-05-16-89) на розроблені ПТФЕ-композитів дозволяє зменшити вартість композиту: при використанні в якості другого наповнювача БВ – на 26,55 грн. (47, 2 %); каоліну – на 16,19 грн. (24,3 %); коксу – на 39,71 грн. (92,2 %); графіту – на 13,2 грн. (18,9 %) та підвищити вартість композиту на 3,35 грн. при використанні сухої домішки «Форум».

Отже, найбільшого зменшення вартості композиту можна досягти, використовуючи в якості дисперсної домішки до ВВ коксу (на 92,2 %), але, враховуючи вищезазначені розрахунки очікуваного технічного ефекту, робимо висновок, що найбільш перспективним з технічної та економічної точки зору є композит Ф4ВВ14КС6.

Розрахунок проводився за формулами для розрахунку річного економічного ефекту, наведеного у [176].

Економічний ефект визначається по різниці приведених витрат початкового (базового) рівня та рівня, який досягається після впровадження у виробництво результатів роботи.

Величина економічного потенціалу на розрахунковий рік визначається за формулою:

$$E = (C_0 - C_n) \cdot A_n$$

де  $E$  – річний економічний ефект, грн.,

$C_0$  і  $C_n$  – вартість одиниці продукції відповідно по базовому та новому варіантам в розрахунковому році,

$A_n$  – річний об'єм виробництва продукції по новому варіанту розрахунковому році. Приймаємо, що  $A_n = 1$  т., тобто на 1 т. випуску продукції припадає 10000 одиниць.



За вище викладеними розрахунками визначено очікувану економічну ефективність використання композиту Ф4ВВ14КС6 замість промислового матеріалу Ф4ВВ20 (ТУ 301-05-16-89):

$$E = (82,80 - 66,61) \cdot 10000 = 161900 \text{ (грн.)}$$

Таким чином, очікуваний технічний ефект досягається за рахунок заміни промислового матеріалу на розроблений, який володіє більш високими показниками експлуатаційних властивостей, при цьому термін служби виробу і вузла тертя зростає. Очікуваний економічний ефект досягається за рахунок зменшення вартості інгредієнтів композиту; при річному об'ємі виробництва продукції в 1 т. річний економічний ефект складає 161900 грн.

Зам. директора  
ТОВ «Науково-впровадницьке  
підприємство СумиПластПолімер»



Р. Т. Туктамішев

Аспірантка кафедри хімічної технології  
композиційних матеріалів  
НТУУ «Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»



Х. В. Берладір

## ДОДАТОК Г

ДКПІ 22.29.29.-10.00

УКНД 83.120

МІНЕКОНОМРОЗВИТКУ УКРАЇНИ  
Державне підприємство  
"Сумський регіональний науково-виробничий центр  
стандартизації, метрології та сертифікації"  
ДП "Сумістандаріметрологія"  
Ідентифікаційний код 02568064

ПЕРЕВІРЕНО  
на відповідність законодавству України  
"08" липня 2014 р.  
Внесено до кн. УТВЕРЖДАЮ 02568064/002224

СОГЛАСОВАНО

Директор «ТРИЗ» ЛТД (ООО)

В. С. Марцинковский

«08» 07 2014 г.

Директор ООО «Метеко»

О. В. Дудник

«08» 07 2014 г.

ЗАГОТОВКИ ИЗ ФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ФС

ЗАГОТІВКИ З ФТОРОПЛАСТОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ФС

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ У 22.2 – 33729459 – 001 : 2014



(Вводятся впервые)

Дата введения 08.07.2014

Без ограничения срока действия

СОГЛАСОВАНО

Главный государственный  
санитарный врач Сумской области

В. М. Псарев

«01» 07 2014 г.

Заклучение государственной  
санитарно-эпидемиологической  
экспертизы

№ 05.03.02 - 07/42868

«01» 07 2014 г.

РАЗРАБОТАНО

Старший научный сотрудник НИЧ  
СумГУ, руководитель разработки

А. Ф. Будник

«08» 07 2014 г.

Научный сотрудник НИЧ СумГУ

К. В. Берладир

«01» 07 2014 г.

## 1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящие технические условия (ТУ) распространяются на заготовки из фторопластовых композиций FC, включающих фторопласт-4, углеродное волокно, другие волокна и дисперсные наполнители, выпускаемые по технической документации, утвержденной в установленном порядке (далее по тексту - заготовки). Заготовки изготавливают методом прессования соответствующих композиции с последующей термообработкой.

Заготовки предназначены для изготовления из них путем механической обработки различных изделий антифрикционного назначения, в том числе подшипников скольжения, уплотнительных колец подвижных опор и других узлов трения (таблица 1), работающих в воздушной и жидкой средах, влажных и сухих газах, и в вакууме в интервале температур от минус 120 °С до 260 °С.

Таблица 1 - Область применения заготовок

| Заготовки | Рекомендуемая область применения  |
|-----------|---|
| FC 01     | Изготовление уплотнительных и опорных элементов узлов трения, работающих в компрессорах общего назначения с ограниченной смазкой и без смазки   |
| FC 02     | Изготовление уплотнительных и опорных элементов узлов трения компрессоров без смазки, работающих в воздушной среде и влажных газах  |
| FC 03     | Изготовление уплотнительных и опорных элементов узлов трения, работающих в жестких рабочих условиях, включая среду кислорода и сухих инертных газов   |
| FC 04     | Изготовление уплотнительных и опорных элементов узлов трения с повышенной износостойкостью и коррозионной устойчивостью, позволяющих работать с кислородом или с газами, содержащими кислород |
| FC 05     | Изготовление уплотнительных и опорных элементов, узлов трения для работы в криогенных и высокотемпературных условиях эксплуатации   |

Заготовки негигроскопичны, негорючие. В основном обозначении заготовок указывают:

- тип заготовки;
- наименование материала, из которого она изготовлена;
- размеры заготовки:

1) для втулки:  $(D_n \times d_{вн} \times H)$  в мм, где:  $D_n$  - наружный диаметр,  
 $d_{вн}$  - внутренний диаметр;  
 $H$  - высота;

2) для диска и стержня:  $(D \times H)$  в мм, где:  $D$  - диаметр,  
 $H$  - высота;

- сорт;
- обозначение настоящих технических условий.

Пример записи изделий при заказе, идентификации и в другой документации:

Диск FC 01 250x40 сорт высший ТУ У 22.2 – 33729459 – 001 : 2014.

Стержень FC 02 40x80 сорт первый ТУ У 22.2 – 33729459 – 001 : 2014.

Втулка FC 03 220x50x50 сорт высший ТУ У 22.2 – 33729459 – 001 : 2014.

Буквенная аббревиатура FC расшифровывается с английского языка fluon composition - фторопластовая композиция.

Цифры в обозначении указывают на тип наполнителя.

Обязательные требования к качеству продукции, обеспечивающие ее безопасность для жизни, здоровья и имущества населения, охрана окружающей среды изложены в 3.1.5, разделах 4, 5 настоящих ТУ.

Технические условия необходимо проверять регулярно: не реже одного раза в пять лет, после вступления их в силу или последней проверки, если не возникает необходимости проверять их раньше в случае принятия нормативно-правовых актов, которыми регламентированы другие требования, чем те, что установлены в ТУ.

После проверки вносятся изменения в эти ТУ или разрабатывают ТУ на замену данным в установленном порядке.

Настоящие технические условия являются собственностью ООО «Метеко» и не могут быть использованы без согласия собственника. Передача, тиражирование и использование настоящих технических условий без официального согласия запрещены.

## 2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящих технических условиях использованы ссылки на следующие нормативные документы:

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| ДСТУ 3835-98<br>(ГОСТ 28507-99)     | Взуття спеціальне з верхом із шкіри для захисту від механічного діяння. Технічні умови                            |
| ДСТУ 3962-2000<br>(ГОСТ 30697-2000) | Обувь специальная кожаная для защиты от нефти, нефтепродуктов, кислот, щелочей, нетоксичной и взрывоопасной пыли. |
| ДСТУ Б А.3.2-12:2009                | Технические условия Системы вентиляційні. Загальні вимоги   |
| ДСТУ ГОСТ 166:2009                  | Штангенциркули. Технические условия   |

|                         |  |
|-------------------------|--|
| ДСТУ ГОСТ 6507:2009     | Микрометры. Технические условия  |
| ДСТУ ГОСТ 9569:2009     | Папір парафіновий. Технічні вимоги   |
| ДСТУ ГОСТ 10063-2002    | Нитка поліамідна для текстильної промисловості. Технічні вимоги                              |
| ДСТУ ГОСТ 12.4.041:2006 | ССБТ. Засоби індивідуального захисту органів дихання фільтрувальні. Загальні технічні вимоги |
| ДСТУ ГОСТ 29298-2008    | Тканини бавовняні і змішані побутові. Загальні технічні вимоги                               |
| ДСТУ EN 133:2005        | Засоби індивідуального захисту органів дихання. Класифікація                                 |
| ГОСТ 12.1.005-88        | ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху санитарной зоны                     |
| ГОСТ 12.4.010-75        | ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия              |
| ГОСТ 12.4.131-83        | Халаты женские. Технические условия  |
| ГОСТ 2226-88            | Мешки бумажные. Технические условия  |
| ГОСТ 2603-79            | Реактивы. Ацетон. Технические условия  |
| ГОСТ 2789-73            | Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики  |
| ГОСТ 6709-72            | Вода дистиллированная. Технические условия   |
| ГОСТ 7376-89            | Картон гофрированный. Общие технические условия  |
| ГОСТ 8433-81            | Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия                                   |
| ГОСТ 8828-89            | Бумага-основа и бумага двухслойная водонепроницаемая упаковочная. Технические условия        |
| ГОСТ 9378-93            | Образцы шероховатости поверхности (сравнения). Общие технические условия                     |
| ГОСТ 10007-80           | Фторопласт-4. Технические условия  |
| ГОСТ 10354-82           | Пленка полиэтиленовая. Технические условия   |
| ГОСТ 11109-90           | Марля бытовая хлопчатобумажная. Общие технические условия                                    |
| ГОСТ 11262-80           | Пластмассы. Метод испытания на растяжение  |
| ГОСТ 11629-75           | Пластмассы. Метод определения коэффициента трения  |



|               |  |
|---------------|--|
| ГОСТ 12423-66 | Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов (проб)  |
| ГОСТ 13511-91 | Ящики из гофрированного картона для пищевых продуктов, спичек, табачных изделий и моющих средств. Технические условия  |
| ГОСТ 13514-93 | Ящики из гофрированного картона для продукции легкой промышленности. Технические условия   |
| ГОСТ 13841-96 | Ящики из гофрированного картона для химической продукции. Технические условия  |
| ГОСТ 14192-96 | Маркировка грузов  |
| ГОСТ 15102-75 | Контейнер универсальный металлический закрытый номинальной массой брутто 5,0 т. Технические условия  |
| ГОСТ 15139-69 | Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)  |
| ГОСТ 15150-69 | Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды |
| ГОСТ 17299-78 | Спирт этиловый технический. Технические условия  |
| ГОСТ 17811-78 | Мешки полиэтиленовые для химической продукции. Технические условия   |
| ГОСТ 18097-93 | Станки токарно-винторезные и токарные. Основные размеры. Нормы точности  |
| ГОСТ 18251-87 | Лента клеевая на бумажной основе. Технические условия  |
| ГОСТ 20435-75 | Контейнер универсальный металлический закрытый номинальной массой брутто 3,0 т. Технические условия  |
| ГОСТ 24104-88 | Весы лабораторные. Общие технические требования  |
| ГОСТ 24297-87 | Входной контроль продукции. Основные положения   |

|                      |   |
|----------------------|---|
| ГОСТ 25336-82        | Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры   |
| ГОСТ 25776-83        | Продукция штучная и в потребительской таре. Упаковка групповая в термоусадочную пленку  |
| ГОСТ 26828-86        | Изделия машиностроения и приборостроения. Маркировка  |
| ГОСТ 27575-87        | Костюмы мужские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия                |
| ГОСТ 28498-90        | Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний  |
| ГОСТ 28840-90        | Машины для испытания материалов на растяжение, сжатие и изгиб. Общие технические требования                                     |
| ДСанПіН 2.2.4-171-10 | Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною  |
| ДсанПіН 2.2.7.029-99 | Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення              |
| СанПиН 4783-88       | Санитарные правила для производств синтетических полимерных материалов и предприятий по их переработке                          |
| ДБН В.2.2-28:2010    | Будинки адміністративного та побутового призначення   |
| ДБН В.2.5-28-2006    | Естественное и искусственное освещение  |
| ДБН В.2.5-67:2013    | Опалення, вентиляція та кондиціонування   |
| ДБН В.2.5-64:2012    | Внутрішній водопровід та каналізація  |
| ДБН В.2.5-74:2013    | Водопостачання зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування   |
| МУ 1641-77           | Методические указания на хроматографическое определение окиси углерода в воздухе с использованием детектора по теплопроводности |
| МУ 1697-77           | Методические указания на фотометрическое  |

|                      |  |
|----------------------|--|
| МУ 1699-77           | определение фосгена в воздухе<br>Методические указания фотометрическое<br>определение фторорганических соединений в<br>воздухе |
| МУ 2246-80           | Методические указания на определение<br>фтористого водорода в воздухе<br>производственных помещений                            |
| МУ 4436-87           | Измерение концентрации аэрозолей<br>преимущественно фиброгенного действия  |
| НАПБ В.01.013-79/131 | Правила пожарной безопасности при<br>эксплуатации предприятий химической<br>промышленности                                     |
| СП № 3183            | Порядок накопления, транспортировки,<br>обезвреживания и захоронения промышленных<br>отходов                                   |

### **3 ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

#### **3.1 Характеристика**

3.1.1 Заготовки должны соответствовать требованиям настоящих технических условий, изготовлены по технологическому регламенту предприятия-изготовителя, утвержденному в установленном порядке.

#### **3.1.2 Требования к сырью и материалам**

3.1.2.1 Сырье, применяемое для производства заготовок, должно соответствовать требованиям нормативной документации, сопровождаться сертификатом качества и заключением центрального органа исполнительной власти Украины в сфере здоровья. На предприятии сырье должно подвергаться входному контролю в соответствии с ГОСТ 24297.

#### **3.1.2.2 Тип наполнителя:**

- FC 01 – композиция, содержащая фторопласт-4 и углеродное волокно (комбинация чистого ПТФЭ (фторопласта-4) и специально подготовленных углеродных волокон);

- FC 02 – композиция, содержащая фторопласт-4 и волокна (углеродное и другие) (смесь ПТФЭ (фторопласта-4) и волокон (УВ и др.));

- FC 03 – композиция, содержащая фторопласт-4, углеродное волокно и дисперсные порошки (смесь ПТФЭ (фторопласта-4), углеродного волокна и дисперсных порошковых наполнителей);

- FC 04 – композиция, содержащая фторопласт-4, волокна (углеродное и другие) и дисперсные порошки (смесь ПТФЭ (фторопласта-4), волокон (УВ и др.) и дисперсных порошков);

- FC 05 – композиция, содержащая фторопласт-4 и смесь полимеров (комбинация чистого ПТФЭ (фторопласта-4) и смеси полимеров);

Перечень компонентов фторопластовых композиций, используемых при производстве заготовок, приведен в таблице 2.

Таблица 2

| Наименование сырья, материалов, полупродуктов  | Обозначение НД  |
|--|---|
| Фторопласт-4 марок ПН, О, Т  | ГОСТ 10007  |
| Карбонизованная ткань «Хортица-1»  | ТУ 48-4801Д-014-92  |
| Волокно базальтовое, стеклянное, полимерное и др.  | -   |
| Порошок графита С-1, бронзы, дисульфида молибдена, карбида титана, электрокорунда, каолина и др. | ТУ 58.307-78, ТУ 113-08-48-63-90, ТУ У 322-00190443-61-94, ТУ 1798-111-75420116-2006, ТУ 48-19-133-90 |
| Смесь полимеров  | -   |

3.1.3 Заготовки выпускаются в виде втулок, дисков и стержней. Заготовки изготавливают двух сортов: сорт высший и сорт первый. Заготовки высшего сорта изготавливаются из композиций FC 01, FC 02, FC 03, FC 04, FC 05 высшего сорта и предназначены для антифрикционных и уплотнительных деталей специального назначения. Заготовки первого сорта изготавливаются из композиций FC 01, FC 02, FC 03, FC 04, FC 05 первого сорта и предназначены для антифрикционных и уплотнительных деталей общего назначения.

3.1.4 Заготовки выпускаются по спецификации изготовителя в пресс-формах, изготовленных потребителем или имеющихся у изготовителя. Номинальные размеры заготовок должны соответствовать ассортиментному перечню предприятия-изготовителя или чертежам, или спецификациям, согласованным между изготовителем и потребителем. Допуски на размеры определяются соответствующими размерами пресс-форм и ассортиментом предприятия-изготовителя.

3.1.5 Заготовки должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели качества заготовок

| 1                             |             | Наименование показателя качества  |   |   |  |                               |
|-------------------------------|-------------|---|---|---|--|-------------------------------|
|                               |             | 2   | 3                                       | 4   | 5  | 6                             |
| Наименование композиции, сорт |             | Внешний вид   | Плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее | Прочность при разрыве, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не менее | Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | Износ, мм <sup>3</sup> /(Н·м) |
| FC-01                         | Сорт высший | Поверхность заготовок должна быть без трещин вздутий. Цвет заготовок должен быть от темно-серого до черного. Заготовки не должны иметь инородных включений, не входящих в состав композиции | 1,98                                    | 15,0-18,0   | 60   | 6,0-11,0                      |
|                               | Сорт первый | Цвет заготовок должен быть от темно-серого до черного. Допускается наличие темных точек и отдельных включений   | 1,95                                    | 12,0-15,0   | 50   | 12,0-31,0                     |
| FC-02                         | Сорт высший | Заготовки не должны иметь инородных включений, не входящих в состав композиции  | 1,96                                    | 10,0-17,0   | 50   | 4,0-8,0                       |
|                               | Сорт первый | Допускается наличие темных точек и отдельных включений  | 1,94                                    | 8,0-14,0  | 45   | 10,0-12,0                     |
| FC-03                         | Сорт высший | Заготовки не должны иметь инородных включений, не входящих в состав композиции  | 2,05                                    | 16,0-18,0   | 60   | 4,0-6,0                       |
|                               | Сорт первый | Допускается наличие темных точек и отдельных включений  | 2,0                                     | 13,0-15,0   | 55   | 5,0-10,0                      |

Продолжение табл. 3

| 1               | 2           | 3  | 4                                | 5                                | 6                                | 7                   |
|-----------------|-------------|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| FC-04           | Сорт высший | Заготовки не должны иметь инородных включений, не входящих в состав композиции | 2,0                              | 15,0-18,0                        | 65                               | 4,0-8,0             |
|                 | Сорт первый | Допускается наличие темных точек и отдельных включений                         | 1,98                             | 12,0-14,0                        | 60                               | 5,0-12,0            |
| FC-05           | Сорт высший | Заготовки не должны иметь инородных включений, не входящих в состав композиции | 2,1                              | 6,0-14,0                         | 55                               | 20,0-100,0          |
|                 | Сорт первый | Допускается наличие темных точек и отдельных включений                         | 2,05                             | 6,0-12,0                         | 50                               | 30,0-120,0          |
| Метод испытания |             | По 7.2 настоящих ТУ  | По ГОСТ 15139 и 7.3 настоящих ТУ | По ГОСТ 11262 и 7.4 настоящих ТУ | По ГОСТ 11262 и 7.4 настоящих ТУ | По 7.5 настоящих ТУ |

### 3.2 Маркировка

3.2.1 Маркировка заготовок должна соответствовать требованиям ГОСТ 26828 и этим техническим условиям.

3.2.2 Маркировка наносится на этикетки, вкладываемые к продукции, сформированной в термоусадочную пленку ГОСТ 25776 или полиэтиленовые мешки ГОСТ 17811 и наклеиваемые сверху на ящики из гофрированного картона ГОСТ 13511, ГОСТ 13841, ГОСТ 13514, ГОСТ 7376 или бумажные мешки ГОСТ 2226.

Маркировка на этикетке должна содержать:

- наименование предприятия-изготовителя, его адрес и телефонный номер;
- страну-изготовителя;
- наименование или условное обозначение продукции, сорт;
- номер настоящего ТУ;
- масса нетто;
- номер партии и количество единиц продукции в партии;
- дата изготовления (месяц, год)

3.2.3 На каждую заготовку после запрессовки острым металлическим предметом наносят технологическую метку, указывающую марку и сорт заготовки или номер маршрутного листа. В случае нанесения на изделие номера маршрутного листа марку заготовки указывают в документе о качестве.

Допускается нанесение дополнительной маркировки, не разрушающей поверхность заготовок.

3.2.4 Транспортную маркировку производят на государственном языке по ГОСТ 14192.

3.2.5 Документ о качестве допускается вкладывать в одно из грузовых мест, в маркировке которого указываются слова «документация здесь».

3.2.6 При отправке на экспорт маркировка продукции выполняется согласно требованиям контракта.

### 3.3 Упаковка

3.3.1 Этикетка с маркировкой вкладывается или приклеивается к каждому сформированному ящику или мешку продукции.

3.3.2 Заготовки упаковывают насыпью в ящики из гофрированного картона по ГОСТ 13511, ГОСТ 13841, ГОСТ 13514, а также в ящики, изготовленные из гофрированного картона по ГОСТ 7376, скрепленные клеевой лентой по ГОСТ 18251. Продукция может быть сформирована с помощью термоусадочной пленки в групповую упаковку по ГОСТ 25776.

3.3.3 При отправке местным потребителем допускается упаковывать заготовки в полиэтиленовые мешки по ГОСТ 17811 или бумажные мешки по ГОСТ 2226.

3.3.4 Допускается отгрузка заготовок в бумажных мешках ПМ и НМ по ГОСТ 2226 или полиэтиленовых мешках по ГОСТ 17811 железнодорожными контейнерами по ГОСТ 20435 и ГОСТ 15102.

3.3.5 По согласованию с потребителем допускается применение другого вида упаковки, изготавливаемой по действующей нормативной документации и обеспечивающей сохранность продукции.

3.3.6 Техническую документацию, отправляемую на заготовки, упаковывать в парафиновую бумагу согласно ДСТУ ГОСТ 9569, поместить в пакет из водостойкой бумаги согласно ГОСТ 8828 или полиэтиленовую пленку согласно ГОСТ 10354 и вкладывать к первому упаковочному месту.

## 4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 Помещения, в которых изготавливаются заготовки, должны соответствовать требованиям НАПБ В.01.013-79/131.

4.2 Заготовки невзрывоопасны, негорючие и не оказывают вредного воздействия при температуре  $(25 \pm 10)$  °С на организм человека при непосредственном контакте.

4.3 При нагревании заготовок до температуры выше 260 °С начинается термоокислительная деструкция фторопласта-4 с выделением токсичных газообразных соединений, содержащих в своем составе перфторизобутилен, фтористый водород, окись углерода, тетрафторэтилен, дифторфосген и гексафторпропилен.

4.4 Предельно-допустимая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны производственных помещений в соответствии с ГОСТ 12.1.005 указана в таблице 4.

Таблица 4

| Наименование вещества     | мг/м <sup>3</sup> | Класс опасности |
|---------------------------|-------------------|-----------------|
| Перфторизобутилен         | 0,1               | 1               |
| Фтористый водород         | 0,5/0,1           | 1               |
| Аэрозоль фторопласта      | 10,0              | 3               |
| Пыль углеродных волокон   | 4,0               | 4               |
| Окись углерода            | 20,0              | 4               |
| Тetraфторэтилен           | 30,0              | 4               |
| Дифторфосген (по фосгену) | 0,5               | 2               |
| Гексафторпропилен         | 5,0               | 3               |

Сумма отношений фактических концентраций вредных веществ, обладающих однонаправленным действием в воздухе помещений к их предельно допустимым концентрациям, не должна превышать единицы.

4.5 При превышении предельно допустимых концентраций дифторфосген, перфторизобутилен и фтористый водород обладают раздражающим действием на слизистые оболочки дыхательных путей, вызывают воспалительные процессы органов дыхания, а при высоких концентрациях – отек легких. Окись углерода вызывает удушье вследствие образования карбоксигемоглобина, действует на центральную нервную систему.

Вдыхание тетрафторэтилена в значительных количествах приводит к полнокровию органов, вызывает кровоизлияние в легких, приводит к дистрофическим последствиям в печени.



Гексафторпропилен раздражает глубокие дыхательные пути, высокотоксичен, наблюдается наличие скрытого периода (6-8) часов, после которого могут возникнуть сосудистые нарушения (вплоть до отека легких), поражение сердечной мышцы и почек, сосудистая дыхательная недостаточность.

Вдыхание высокодисперсных частиц самого полимера, а также летучих продуктов, выделяющихся из фторопласта-4 при нагревании, вызывает явление полимерной лихорадки, напоминающей металлическую (высокая температура, озноб, раздражение верхних дыхательных путей, кашель, одышка).

4.6 При механической обработке заготовок в изделия происходит выделение пыли углеродных волокон, которая в смеси с воздухом не образует взрывоопасных концентраций, но может вызывать раздражение верхних дыхательных путей с развитием заболеваний (например, пневмокониоз), раздражающе действовать на кожу и слизистые оболочки глаз. Поэтому оборудование должно иметь местную вытяжную вентиляцию.

4.7 Концентрацию вредных веществ в воздухе рабочей зоны производственных помещений определяют:

1) фтористого водорода по МУ 2246, утвержденным в установленном порядке. При отсутствии автоматического контроля максимальная концентрация может контролироваться химически; при этом фактическая концентрация может достигать значения максимальной четыре раза в смену по 15 минут (т. е. суммарно всего 1 час) с перерывами между «пиковыми» концентрациями не менее 45 минут;

2) перфторизобутилена, гексафторпропилена и тетрафторэтилена по МУ 1699, утвержденным в установленном порядке. Периодичность контроля по ГОСТ 12.1.005 не реже одного раза в квартал;

3) аэрозоля фторопласта, пыли углеродных волокон по МУ 4436, утвержденным в установленном порядке. Периодичность контроля по ГОСТ 12.1.005 не реже одного раза в квартал;

4) окиси углерода по МУ 1641, утвержденным в установленном порядке. При отсутствии автоматического контроля максимальная концентрация может контролироваться химически; при этом фактическая концентрация может достигать значения максимальной четыре раза в смену по 15 минут (т. е. суммарно всего 1 час) с перерывами между «пиковыми» концентрациями не менее 45 минут;

5) дифторфосгена по МУ 1697, утвержденным в установленном порядке.

4.8 Периодичность санитарно-химического контроля воздуха рабочей зоны устанавливается органами санитарного надзора в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005.

4.9 Производственные помещения, в которых производится изготовление заготовок, должны быть оборудованы общеобменной приточно-вытяжной и местной вентиляцией, обеспечивающей содержание токсичных веществ в воздухе рабочей зоны в пределах допустимой концентрации по ГОСТ 12.1.005.

Общие требования к вентиляции должны отвечать СНиП 4783, ДБН В.2.5-67, утвержденным в установленном порядке.

4.10 В помещении, в котором проводится работа с заготовками, включение открытых нагревательных приборов (электродуховок) с поверхностью нагрева до температуры выше 260 °С разрешается только в вытяжных шкафах при включенной вентиляции.

4.11 При работе с заготовками возможно скопление зарядов статического электричества. Для уменьшения скопления зарядов статического электричества относительная влажность на рабочих местах по ГОСТ 12.1.005 должна быть не менее 50 %. Для защиты от действия статического электричества металлические конструкции должны быть заземлены.

4.12 На производстве заготовок следует соблюдать следующие меры предосторожности:

- производственные помещения должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной вентиляцией и местной вентиляцией по ДСТУ Б А 3.2-12;
- освещение должно соответствовать ДНБ В 2.5-28;
- производственное освещение должно быть обеспечено питьевой водой по ДСанПіН 2.2.4-171-10, ДБН В.2.5-74, оборудовано канализацией согласно ДБН В.2.5-64;
- все технологические операции проводить в специальной одежде: хлопчатобумажный костюм ГОСТ 27575 или халат ГОСТ 12.4.131, головные уборы, кожаные тапочки по действующей НД, ботинки ДСТУ 3962 (ГОСТ 30697), кирзовые сапоги ДСТУ 3835 (ГОСТ 28507), хлопчатобумажные, резиновые перчатки и асбестовые рукавицы ГОСТ 12.4.010;
- работу с композициями осуществляют в респираторах по действующей НД.

4.13 Работу в аварийных случаях (перегрев нагревательных приборов, пожар и т.д.) следует проводить в фильтрующих изолирующих противогазах по ДСТУ ГОСТ 12.4.041, ДСТУ EN 133.

В местах возможного пылевыведения должны быть оборудованы местные отсосы. Ежедневно необходимо проводить влажную уборку помещения. Бытовые помещения должны отвечать требованиям ДБН В.2.2-28. Прием пищи необходимо проводить в специально отведенных местах.

4.14 В производственных помещениях не допускается курение.

4.15 Предварительные при приеме на работу и периодические медицинские осмотры производственного персонала проводятся в соответствии с приказом Министерства охраны здоровья Украины № 246 от 21.05.2007 «Про затвердження Порядку проведення медичних оглядів працівників певних категорій».

## **5 ТРЕБОВАНИЯ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, УТИЛИЗАЦИЯ**

5.1 При работе с заготовками из композиций специальных мер по защите природной среды от вредных воздействий не требуется.

5.2 Утилизацию отходов производят согласно СП №3183 и ДСанПіН 2.2.7.029.

## **6 ПРАВИЛА ПРИЕМКИ**

6.1 Заготовки принимают партиями.

За партию принимают количество одновременно предъявленных заготовок одного типоразмера и марки, изготовленных из одной партии композиции одного сорта, одновременно предъявляемых на приемку ОТК и сопровождаемых одним документом о качестве.

Масса партии не должна превышать 500 кг.

Документ о качестве должен содержать:

- наименование или товарный знак предприятия-изготовителя;
- условное обозначение продукции, сорт;
- номер партии и количество единиц продукции в партии;
- массу нетто;
- дату изготовления;
- результаты испытаний или подтверждение о соответствии качества продукции требованиям настоящих ТУ;
- штамп ОТК;

- обозначение настоящих технических условий.

6.2 Для проверки качества заготовок требованиям настоящих технических условий проводят приемо-сдаточные испытания на каждой партии по показателям 3.1.4, по внешнему виду, плотности, прочности при разрыве, относительному удлинению (показатели таблицы 3), 3.2, 3.3 и периодические испытания по износу (показатель таблицы 3) на любой партии заготовок один раз в квартал.

6.3 Проверку формы и размеров проводят выборочно на 10 % заготовок от партии, но не менее чем на 10 заготовках.

Проверке по внешнему виду подвергают 100 % заготовок в партии.

6.4 Для проверки партии заготовок на соответствие показателям плотности, прочности при разрыве, относительному удлинению, износу таблицы 3 отбирают от партии композиции и прессуют три заготовки в форме втулки с наружным диаметром  $(50 \pm 5)$  мм, внутренним диаметром  $(30 \pm 5)$  мм и высотой  $(45 \pm 5)$  мм. Режим прессования и выпечки заготовок соответствует технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

Допускается производить проверку качества непосредственно на заготовках наружным диаметром менее 40 мм и более 100 мм, по такой же схеме.

6.5 При получении неудовлетворительных результатов испытаний хотя бы по одному из показателей, по нему проводят повторные испытания на удвоенном количестве проб, отобранных от той же партии заготовок тех же размеров.

Результаты повторных испытаний являются окончательными и распространяются на всю партию.

## **7 МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ**

7.1 Размеры заготовок определяют штангенциркулем по ДСТУ ГОСТ 166 с ценой деления 0,1 мм.

7.2 Внешний вид определяют визуальным осмотром каждой заготовки.

7.3 Определение плотности

7.3.1 Оборудование, посуда, реактивы, средства измерения:

- стакан химический Н-I-250 по ГОСТ 25336;

- термометр по ГОСТ 28498 с пределом измерения температуры от 0 до 100 °С и ценой деления шкалы 0,5 °С;

- весы лабораторные общего назначения 4-класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г и 2-класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- поверхностно-активное вещество ОП-7 по ГОСТ 8433;
- нить капроновая крученая линейной плотности 3,3 текс по ДСТУ ГОСТ 10063;
- нож или штамп вырубной.

7.3.2 Испытания проводят по ГОСТ 15139 гидростатическим взвешиванием двух образцов массой по  $(3,0 \pm 0,1)$  г, изготовленных по 6.4.

В образцах прокалывают отверстие диаметром около 1 мм, через которое протягивают капроновую нить и завязывают ее петлей.

Температура предварительно прокипячённой воды должна быть  $(23,0 \pm 0,5)$  °С. Для лучшего смачивания поверхности образца к воде добавляют (2-3) капли поверхностно-активного вещества ОП-7.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений плотности, расхождение между которыми не должно превышать 0,01 г/см.

Массу капроновой нити и ОП-7 при расчете плотности не учитывают.

7.4 Определение прочности и относительного удлинения при разрыве

7.4.1 Оборудование, приборы, средства измерения:

- машина разрывная по ГОСТ 28840 со шкалой силоизмерителя 2450 Н (250 кгс);
- микрометр по ДСТУ ГОСТ 6507 с пределом измерения (0-25) мм, с ценой деления шкалы 0,01 мм;
- штангенциркуль ШЦ-1-125-0,05 ДСТУ ГОСТ 166;
- термометр по ГОСТ 28498 с пределом измерения температуры от 0 до 100 °С и ценой деления шкалы 0,5 °С;
- станок токарный по ГОСТ 18097.

7.4.2 Испытания проводят по ГОСТ 11262 на трех кольцевых образцах, чертёж которого приведен на рисунке 1. Образцы в виде кольца радиальной толщиной  $(2 \pm 0,2)$  мм, осевой высотой  $(6 \pm 1)$  мм вытачивают из заготовки, наружный диаметр которой  $(50 \pm 5)$  мм, внутренний диаметр  $(30 \pm 5)$  мм. Измерение радиальной толщины и осевой высоты выполняется в четырех диаметрально противоположных точках.

Испытания проводят при температуре  $(23,0 \pm 2,0) ^\circ\text{C}$  со скоростью движения захвата разрывной машины  $(100 \pm 10)$  мм/мин.

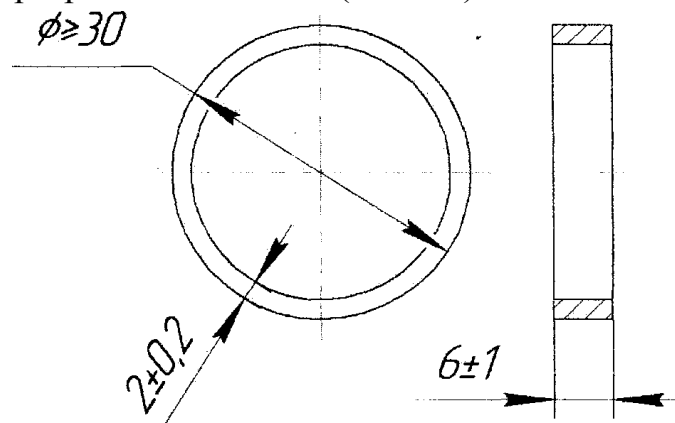


Рисунок 1 - Образец для испытаний при определении прочности и относительного удлинения

7.4.3 Обработка результатов. Прочность при разрыве ( $\sigma_p$ ) в МПа (кгс/см<sup>2</sup>) вычисляют по формуле

$$\sigma_p = \frac{P}{2hh_1} = \frac{P}{2S}, \quad (1)$$

где  $P$  - разрывное усилие, Н (кгс);

$h$  - радиальная толщина стенки кольцевого образца, м (см);

$h_1$  - осевая высота кольцевого образца, м (см);

$S$  - минимальное сечение кольцевого образца, м (см).

Относительное удлинение ( $\delta$ ) в % вычисляют по формуле

$$\delta = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где  $\Delta l$  - изменение расчетной длины образца в момент разрыва, мм;

$l_0$  - начальная расчетная длина образца, мм.

За результат испытания принимают среднее арифметическое трех определений, расхождение между наиболее отличающимися значениями которых не должно превышать допускаемое расхождение, равное 15 % при определении прочности и 30 % при определении относительного удлинения при разрыве, от вычисленного среднего арифметического значения.

Перед проведением испытаний образцы кондиционируют по ГОСТ 12423 при температуре  $(23,0 \pm 2,0) ^\circ\text{C}$  на воздухе не менее 3 часов.

## 7.5 Определение интенсивности изнашивания

### 7.5.1 Оборудование, посуда, реактивы, средства измерения:

- машина УТМ или любая другая машина торцевого трения с теми же параметрами;

- станок токарный по ГОСТ 18097;
- весы лабораторные общего назначения 2-класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г с точностью до 0,0001 г по ГОСТ 24104;
- микрометр по ДСТУ ГОСТ 6507 с пределом измерения (0-25) мм, с ценой деления шкалы 0,01 мм;
- ткань хлопчатобумажная по ДСТУ ГОСТ 29298 или марля по ГОСТ 11109;.
- ацетон по ГОСТ 2603;
- спирт этиловый по ГОСТ 17299;
- набор образцов шероховатости 0,2-0,8 ШП по ГОСТ 9378;
- часы.

7.5.2 Испытания проводят по методу, приведенному в ГОСТ 11629 из заготовок, отобранных по 6.4 настоящих ТУ.

Из заготовки вытачивают на токарном станке три образца цилиндрической формы диаметром  $(10,0 \pm 0,1)$  мм, высотой  $(15,0 \pm 0,1)$  мм. Допускается вырубать образцы диаметром  $(10^{+4}_{-0,1})$  мм, высотой  $(5,5 \pm 0,5)$  мм из диска или кольца, выточенного на токарном станке из заготовки, отобранной по 6.3 или подготовленной 6.4 настоящих ТУ.

7.5.3 Определение интенсивности износа проводят на образцах, изготовленных по 7.4.2 настоящих ТУ, на машине в условиях торцевого трения.

Перед испытаниями торцевые поверхности образцов притирают на машине до исчезновения зазора между диском и торцом образца. Поверхность диска (контртело) обезжиривают ацетоном и протирают спиртом. Величину износа образцов определяют гравиметрически на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, которую пересчитывают на интенсивность изнашивания.

Испытания проводят при следующих параметрах:

- нагрузка на образец:  $(2,45 \pm 0,20)$  МПа  $((25 \pm 2)$  кгс/см<sup>2</sup>);
- линейная скорость:  $(1,00 \pm 0,05)$  м/с;
- время испытания:  $(3,0 \pm 0,1)$  ч непрерывной работы машины;
- диск из углеродистой термообработанной стали с твердостью 55-60 HRC, шероховатостью поверхности не более 0,32 мкм по ГОСТ 2789.

Шероховатость поверхности диска определяют визуально, сравнивая с образцами шероховатости поверхности.

После испытания образцы протирают сухой тканью и взвешивают.

7.5.4 Обработка результатов. Интенсивность изнашивания (I) мм<sup>3</sup>/(Н\*м) вычисляют по формуле:

$$I = \frac{V}{P \cdot S}, \quad (3)$$

где V - объем изношенного материала, мм<sup>3</sup>;

P - нормальная нагрузка, Н;

S - путь трения, м.

Результат испытания вычисляют с точностью до четвертого знака после запятой.

## **8 ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ**

8.1 Транспортировка может осуществляться всеми видами транспорта в крытых транспортных средствах в соответствии с правилами перевозок грузов, действующими на данном виде транспорта.

8.2 Транспортирование и хранение заготовок необходимо проводить в соответствии с требованиями ГОСТ 15150 и этих ТУ.

8.3 Заготовки, упакованные согласно 3.3, хранят в закрытых чистых и сухих складских помещениях на расстоянии не менее 1 м от отопительных систем.

## **9 ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ**

9.1 Изготовитель гарантирует соответствие заготовок требованиям настоящих ТУ при соблюдении потребителем условий транспортировки и хранения, монтажа и эксплуатации, установленных техническими условиями.

9.2 Гарантийный срок хранения заготовок 12 лет с даты изготовления. По истечении гарантийного срока хранения, перед применением, заготовки проверяют на соответствие требованиям настоящих технических условий и при установлении соответствия они могут быть использованы по назначению.



**ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕХНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ**

| № Изм. | Номера страниц |       |                |            | Номер документа | Подпись | Дата | Срок введения изменений |
|--------|----------------|-------|----------------|------------|-----------------|---------|------|-------------------------|
|        | Изменённых     | Новых | Аннулированных | Заменённых |                 |         |      |                         |
| 1      | 2              | 3     | 4              | 5          | 6               | 7       | 8    | 9                       |
|        |                |       |                |            |                 |         |      |                         |
|        |                |       |                |            |                 |         |      |                         |
|        |                |       |                |            |                 |         |      |                         |
|        |                |       |                |            |                 |         |      |                         |
|        |                |       |                |            |                 |         |      |                         |

## ДОДАТОК Д

УТВЕРЖДЕНО

Директор ООО «Метеко»

 О. В. Дудник

«29» 06 2014 г.


## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

производства заготовок из фторопластовых композиций ФС

РАЗРАБОТАНО

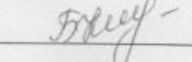
Старший научный сотрудник НИЧ

СумГУ, руководитель разработки

 А. Ф. Будник

«29» 06 2014 г.

Научный сотрудник НИЧ СумГУ

 К. В. Берладир

«29» 06 2014 г.

Срок действия регламента до \_\_\_\_\_

## ОГЛАВЛЕНИЕ

| №<br>п/п | Наименование раздела  | № страницы |
|----------|---|------------|
| 1.       | Общая характеристика производства и его технико-экономический уровень     | 211        |
| 2.       | Характеристика производимой продукции                                     | 211-213    |
| 3.       | Характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов                | 214        |
| 4.       | Описание технологического процесса и схемы                                | 215-223    |
| 5.       | Материальный баланс   | 223-224    |
| 6.       | Ежегодные нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов | 224        |
| 7.       | Ежегодные нормы образования отходов производства                          | 225        |
| 8.       | Нормы технологического режима   | 226-229    |
| 9.       | Контроль производства и управление технологическим процессом              | 230-234    |
| 10.      | Возможные неполадки в работе и способы их ликвидации                      | 235-240    |
| 11.      | Охрана окружающей среды   | 241-242    |
| 12.      | Основные правила безопасной эксплуатации производства                     | 243-255    |
| 13.      | Перечень обязательных инструкций  | 255        |
| 14.      | Технологическая схема производства  | 256        |
| 15.      | Спецификация основного технологического оборудования                      | 257-258    |

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДСТВА

Полное наименование производства – производство заготовок фторопластовых ФС из фторопластовой композиции марки ФС 01, 02, 03, 04, 05.

Год ввода в эксплуатацию – 2014 г.

Мощность производства – 3 т. в год.

Производство композиции состоит из одного технологического потока. Производство композиций периодическое.

Для производства фторопластовых заготовок принят метод механического сухого смешения фторопласта-4 с волокнистыми и порошкообразными наполнителями с последующими холодным прессованием и термообработкой.

Технологический проект выполнен сотрудниками НИЧ СумГУ.

Технологический процесс получения фторопластовых заготовок разработан научным руководителем разработки Будником А.Ф.

По технико-экономическому уровню производство заготовок ФС относится к первой категории качества.

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДИМОЙ ПРОДУКЦИИ

2.1. Техническое наименование продукции – заготовки фторопластовые ФС.

В основном обозначении заготовок указывают:

- тип заготовки;
- наименование материала, из которой она изготовлена;
- размеры заготовки:

1) для втулки: ( $D_H \times d_{BH} \times H$ ) в мм, где:  $D_H$  – наружный диаметр;

$d_{BH}$  – внутренний диаметр;

$H$  – высота;

2) для диска и стержня: ( $D \times H$ ) в мм, где:  $D$  – диаметр;

$H$  – высота;

- сорт;
- обозначение технических условий.

Пример записи изделий при заказе, идентификации и в другой документации:

Диск ФС-15 250x40 сорт высший ТУ У 22.2 – 33729459 – 001 : 2014;

Стержень ФС-20 40x80 сорт первый ТУ У 22.2 – 33729459 – 001 : 2014;

Втулка ФС-20 220x50x50 сорт высший ТУ У 22.2 – 33729459 – 001 : 2014;

Буквенные и цифровые индексы обозначают:

- ФС – fluon composition (фторопластовый композит);

Цифры в обозначении указывают на тип наполнителя.

– ФС 01 – композиция, содержащая фторопласт-4 и углеродное волокно (комбинация чистого ПТФЭ (фторопласта-4) и специально подготовленных углеродных волокон);

- ФС 02 – композиция, содержащая фторопласт-4 и волокна (углеродное и другие) (смесь ПТФЭ (фторопласта-4) и волокон (УВ и др.));

- ФС 03 – композиция, содержащая фторопласт-4, углеродное волокно и дисперсные порошки (смесь ПТФЭ (фторопласта-4), углеродного волокна и дисперсных порошковых наполнителей);

- ФС 04 – композиция, содержащая фторопласт-4, волокна (углеродное и другие) и дисперсные порошки (смесь ПТФЭ (фторопласта-4), волокон (УВ и др.) и дисперсных порошков);

- ФС 05 – композиция, содержащая фторопласт-4 и смесь полимеров (комбинация чистого ПТФЭ (фторопласта-4) и смеси полимеров).

Перечень компонентов фторопластовых композиций, используемых при производстве заготовок, указан в разделе 3.

Обязательные требования, к качеству продукции, обеспечивающие ее безопасность для жизни, здоровья и имущества населения, охрана окружающей среды изложены в п.4, п.п. 4.7-4.15 ТУ У 22.2 – 33729459 – 001 : 2014.

2.2. Заготовки фторопластовые марки FC должны изготавливаться в соответствии с требованиями ТУ. Настоящим технологическим регламентом предусматривается рецептурная и технологическая приспособляемость материала к конкретным условиям работы.

2.3. Горючесть и электропроводность фторопластовых заготовок.

Фторопластовые заготовки FC невзрывоопасны, негорючи при комнатной температуре не оказывают вредного влияния на организм человека при непосредственном контакте.

Заготовки FC неэлектропроводны.

При работе с фторопластовыми заготовками возможно скопление зарядов статического электричества. Для уменьшения скопления зарядов статического электричества относительная влажность на рабочих местах должна быть не менее 50 %. Для защиты от действия статического электричества металлические конструкции должны быть заземлены.

2.4. Области применения

2.4.1. Общее назначение

Заготовки из фторопластовых композиций FC предназначаются для изготовления деталей антифрикционного назначения, в том числе для подшипников скольжения, уплотнительных колец, подвижных и неподвижных соединений, сепараторов подшипников качения, подвижных опор и других материалов узлов трения, работающих в воздушной и жидкой средах и во влажных, сухих и глубокоосушенных газах, в вакууме в интервале температур от минус 120 до плюс 260<sup>0</sup>С и кратковременно до плюс 320<sup>0</sup>С.

2.4.2. Специальное назначение

Заготовки FC из композиции FC 01, 02, 03, 04, 05 предназначены для изготовления деталей антифрикционного назначения с повышенными требованиями к материалам по прочности и износостойкости для изделий антифрикционного назначения компрессорного оборудования.

Заготовки FC обладают свойством самосмазывания и в практическом отношении совершенно не изнашивают сопряженную металлическую и неметаллическую поверхности. Заготовки могут запрессовываться в металлическую и неметаллическую втулку.

2.5. Заготовки из композиций FC выпускают в виде втулок, стержней и дисков по спецификации изготовителя в пресс-формах, имеющихся у изготовителя или поставляемых заказчиком.

Номинальные размеры заготовок должны соответствовать ассортиментному перечню предприятия-изготовителя или чертежам или спецификации.

Припуски и размеры заготовок определяются усадкой при термообработке до 2% по диаметру и последующей механической обработкой.

Окончательные номинальные размеры заготовок определяют пробной запрессовкой в пресс-форме или спеканием на оправках, изготавливаемых потребителем.

2.6. Состав композиции FC защищен а.с. № 1736171, технологический процесс производства композиции FC является авторским.

По своим свойствам заготовки должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 2.1.



## 3. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ, МАТЕРИАЛОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ

| № п/п | Наименование сырья; материалов полупродуктов   | ГОСТ ли ТУ  | Показатели, обязательные для проверки перед использованием в производстве          | Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями |
|-------|--|---|--|--|
| 1.    | Фторопласт-4<br>Фторопласт-4А  | ГОСТ 10007-80<br>ТУ 6-05-1999-85  | Предел прочности при разрыве, кг/см <sup>2</sup> ;<br>Плотность, г/см <sup>3</sup> | 200<br>Не более 2,19                                   |
| 2.    | Углеродная ткань: марки «Хортица-1»  | ТУ-48-4801Д-014-92  | Отсутствие неотожженных участков (белизны)   | -  |
| 3.    | Волокно из углеродной ткани  | -   | Насыпная плотность   | В пределах 50-160 кг/м <sup>3</sup>                    |
| 4.    | Композиция фторопластовая марки FC   | ТУ У 22.2 – 33729459 – 001 : 2014   | Насыпная плотность   | -  |
| 5.    | Спирт этиловый технический   | ГОСТ 17299-78 с изм. №1,2   | Концентрация   | Не менее 94%   |
| 6.    | Ткани хлопчатобумажные бязевой группы (отбеленные) арт.208                                       | ГОСТ 11680-76 с изм. №1   | Внешний вид  | Отсутствие загрязнений                                 |
| 7.    | Марля медицинская (арт. 6426)  | ГОСТ 9412-77  | Внешний вид  | Отсутствие загрязнений                                 |
| 8.    | Порошок графита С-1, бронзы, дисульфида молибдена, карбида титана, электрокорунда, каолина и др. | ТУ 58.307-78, ТУ 113-08-48-63-90, ТУ У 322-00190443-61-94, ТУ 1798-111-75420116-2006, ТУ 48-19-133-90 | Насыпная плотность   | -  |

Сырье, поступающее в производство, должно иметь паспорт, подтверждающий соответствие качества сырья требованиям ТУ и ГОСТ.

#### 4. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И СХЕМЫ

Технологический процесс производства заготовок фторопластовых марки FC из композиции FC 01, 02, 03, 04, 05 состоит из следующих стадий:

1. Прием и хранение сырья;
2. Подготовка сырья;
- 2.1. Порезка углеродной ткани на куски;
- 2.2. Грубое измельчение углеродных тканей;
3. Смешивание порошка фторопласта-4 с наполнителями;
- 3.1. Смешивание композиции в смесителе-дозаторе;
- 3.2. Измельчение композиции в мельнице МРП;
4. Контроль фторопластовой композиции;
5. Упаковка и маркировка фторопластовой композиции;
6. Подготовка сырья;
- 6.1. Сушка композиции;
- 6.2. Рыхление композиции;
7. Прессование заготовок;
8. Сушка заготовок;
9. Термообработка (спекание) заготовок;
10. Зачистка и механическая обработка заготовок;
11. Контроль готовой продукции;
12. Упаковка и маркировка.

##### 4.1. Прием и хранение сырья

Порошок фторопласта-4 или фторопласта-4А поступает со склада в полиэтиленовых мешках и хранится на стеллажах отделения цеха (участка).

Углеродные ткани марок типа Хортица (или подобных карбонизированных) поступают со склада в полиэтиленовой или бумажной упаковке, вложенной в деревянные или фанерные ящики и хранятся на стеллажах отделения цеха (участка).

Для получения заготовок FC из композиции FC 01, 02, 03, 04, 05 необходимо следующее сырье: фторопласт-4 или фторопласт-4А, углеродные ткани. Технологический процесс получения заготовок FC состоит из следующих стадий.

##### 4.2. Подготовка сырья

Подготовка сырья включает стадии: порезка углеродной ткани на куски 150x150 мм, грубого измельчения углеродных тканей в молотковой дробилке КДУ-2,0 «Украинка» до резки 0,1-20 мм;

##### 4.2.1. Порезка углеродной ткани на куски

Углеродные ткани поступают со склада в полиэтиленовой или бумажной упаковке.

Перед порезкой с куска ткани снимается полиэтиленовая или бумажная упаковка, предварительно протертая от пыли марлей или бязью. Рулон ткани, подлежащий порезке укладывается на передний стол и резаком осуществляется раскрой поперек рулона на куски 20-30 см.

Допускается порезка углеродных тканей на куски бумагорезательной машиной БР-72 и другими.

##### 4.2.2. Грубое измельчение углеродной ткани

Грубое измельчение кусков углеродной ткани проводится на молотковой дробилке КДУ-2,0 «Украинка», представляющей собой агрегат, в котором транспортером или через бункер подаются куски углеродной ткани на режущий аппарат первичного разрезания, а затем шнеком на систему подвижных и неподвижных ножей аппарата вторичного разрезания, где измельчаются до резки 0,1-20 мм, сепарируется через решетку с диаметров



отверстий ( $1 \pm 0,25$ ) мм и собирается в приемнике из хлопчатобумажного мешка или марлевого мешка из двух слоев.

При сильном пылеобразовании дробилка КДУ-2,0 останавливается и производится чистка сепарирующей решетки или чистка циклона.

Контролируется насыпная плотность волокна, которая должна быть не менее  $50 \text{ кг/м}^3$ . При несоответствии данному показателю углеродное волокно измельчают повторно.

Насыпная плотность волокна определяется взвешиванием на технических весах свободно (без утрямбовки и встряхивания) засыпанного волокна в стеклянный цилиндр объемом  $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$  (100 мл).

Расчет насыпной ( $\text{кг/м}^3$ ) плотности производят по формуле:

$$\rho_{\text{нас}} = (\sigma_{\text{с}} - \sigma_0) 10^4, \text{ кг/м}^3$$

где  $\sigma_{\text{с}}$  - масса цилиндра с волокном, кг;

$\sigma_0$  - масса пустого цилиндра, кг.

После наполнения хлопчатобумажный или марлевый мешок завязывается, вкладывается в полиэтиленовый мешок и маркируется. Каждый мешок с грубоизмельченным волокном маркируется с указанием:

- а) наименование волокна;
- б) номер партии углеродной ткани;
- в) массы нетто;
- г) даты изготовления.

Измельчение ткани следует производить по маркам углеродной ткани.

Допускается смешение углеродных тканей разных марок. Перед измельчением другой марки ткани измельчитель не очищается.

С целью поддержания необходимой чистоты. В помещении измельчения производится влажная уборка 2 раза в смену и обеспыливается пылесосом открытие части агрегата и приемник 2-3 раза в смену.

Измельчитель КДУ-2,0 снабжен шкафом управления. Предусмотрена автоматическая блокировка предотвращения перегрузки аппарата вторичного резания. Непосредственно на машину установлена клемная коробка с кнопочной станцией ПКЕ-622-2 и клемным набором и путевые выключатели ВПК-2110. Автомат отключения от электросети блокирован с путевым выключателем и состоит из двух проводков, соединенных между собой срезной шпилькой. При попадании металлических предметов, камней или при перегрузке аппарата вторичного резания срезная шпилька срезается и двигатель отключается от сети. Крышки режущего барабана и аппарата вторичного резания заблокированы с электропусковой аппаратурой посредством путевых выключателей, что предотвращает пуск машины при открытых крышках аппаратов резания.

При необходимости измельчитель в любой момент времени может быть остановлен нажатием кнопки «стоп» или выключением рубильника на шкафу управления.

Дробилка КДУ-2,0 должна быть установлена в отдельном помещении, снабженном приточно-вытяжной вентиляцией и местным отсосом.

Фильтр-рукав перед работой перетягивается ремнем по середине. Фильтр-рукав один раз в сутки перед началом работы механическим путем освобождается от пыли.

#### 4.3. Смешивание порошка фторопласта-4 с наполнителями

Приготовление фторопластовых композиций FC 01, 02, 03, 04, 05 производят в две стадии: смешивание компонентов композиции в смесителе-дозаторе с частотой вращения рабочих органов  $17-33 \text{ с}^{-1}$  (1000-2000 об/мин) в котором одновременно формируется (дозируется) композиция и происходит измельчение композиции в мельнице МРП-1М.

##### 4.3.1. Смешивание композиции в смесителе-дозаторе

Смеситель-дозатор представляет собой машину периодического действия с нижним приводом. Имеющую цилиндрическую обечайку с плоским днищем, внутри которой на вертикальном валу закреплен нож. Смешивание порошка фторопласта-4 и волокна осуществляется вращающим ножом.

Обечайка, днище, нож и внутренняя поверхность смесителя перед смешиванием в начале смены обеспыливается пылесосом и протирается бязью или марлей, смоченной этиловым спиртом. Для приготовления композиции сначала загружается расчетная навеска волокна, а затем фторопласта. Компоненты взвешивают на полиэтиленовой пленке, протертой бязью или марлей, смоченной этиловым спиртом. Загрузка смесителя не должна превышать 10 кг. композиции. Норма загрузки подбирается экспериментально. Температура смешивания – не более 30<sup>0</sup>С.

Смешивание компонентов производится в течении 9 мин. Для предупреждения перегрева композиции смешивания проводят циклами: 3 мин работы смесителя – 10 мин. остановки. Смеситель может быть снабжен рубашкой охлаждения.

Предусмотрена автоматическая блокировка крышки загрузочного люка с помощью конечного выключателя. Температура композиции измеряется термпарой ХК и регистрируется потенциометром на местном КИП.

Композиции выгружают в полиэтиленовый мешок, который завязывают, маркируют и отправляют на стадию смешивания в мельнице МРП. Каждый мешок с композицией маркируется с указанием:

- а) наименование композиции;
- б) масса нетто;
- в) дата изготовления.

С целью поддержания необходимой чистоты в помещении смешения, производится влажная уборка 1 раз в смену.

#### 4.3.2. Измельчение композиции в мельнице МРП

После смешения (дозировки) в смесителе-дозаторе композиции измельчаются в мельнице МРП-1 или МРП-2.

С целью поддержания необходимой чистоты в помещении измельчения производится влажная уборка 2 раза в смену.

Измельчение композиции на мельнице МРП производится следующим образом. Провернуть подшипник ножа с помощью квадрата валика. Взвесить на технических весах композицию и загрузить в камеру размла. Закрыть крышку. Вращая маховик на крышке, прижать резиновые кольцо-герметизатор к корпусу камеры. Провернуть подшипник ножа с помощью квадрата валика.

Поставить камеру размла на колонку привода, при этом необходимо, чтобы квадрат валика вошел в зацепление с муфтой привода, а в прорези колонки привода вошли штифты нижнего цилиндра. Затем камеру размла повернуть до упора штифтов в горизонтальных прорезях. Поворотом клювика реле времени установить требуемое время помола (не более 4 мин). Поставить ручку переключателя в положение «включено». Чередую камеры произвести смешивание 3 раза. Общее время измельчения 12 мин.

Во избежание перегрева втулки, после 12 мин работы мельницы необходимо делать паузы для охлаждения в течении 10 мин. После автоматического отключения мельницы снять камеру размла. За время размла композиции во второй камере, из первой она удаляется, камера очищается и загружается новой навеской.

Готовую композицию собирают в закрытую емкость для хранения.

Периодически осматривать механизм привода мельницы, камеру размла и пульт управления, затачивать нож, проверять наличие смазки в подшипниковых узлах.

Измельчитель МРП состоит из следующих основных узлов: корпуса, привода, камеры размла и пульта управления.

Корпус выполнен из алюминиевого сплава и предназначен для крепления на нем всех узлов и деталей измельчителя. Корпус опирается на четыре резиновые ножки.

Привод состоит из электродвигателя, закрепленного болтами на специальном эксцентриковом поворотном устройстве, шкива, посаженного на вал двигателя, клинового ремня.

Эксцентриковое поворотное устройство предназначено для натяжения приводного ремня. Оно состоит из поворотного диска, зажимного кольца, предназначенного для фиксации поворотного диска в установленном положении.

Вал привода смонтирован на двух шариковых подшипниках, установленных в корпусе. Соединительная муфта закреплена на валу с помощью винта.

Камера размола состоит из двух цилиндров, днища которых соединены между собой винтами, причем верхний цилиндр является рабочей камерой измельчения, а нижний – является опорным.

После окончания измельчения мельницу очищают от остатков композиции механическим путем.

#### 4.4. Контроль фторопластовой композиции

Фторопластовые композиции ФС проверяют партиями. Партией считают количество композиции 50 кг единовременно предъявляемое на контроль и сопровождаемое одним удостоверением о качестве продукции. Проверку качества производят на каждой партии композиции. Пробу отбирают от 20% единиц продукции в разных количествах. Определяется внешний вид композиции. Производится визуальный осмотр порошка, проверяется однородность и отсутствие посторонних примесей в продукции с записью об этом в журнале характеристики.

Отобранные разовые пробы тщательно перемешивают. Общую пробу в количестве 500 г помещают в полиэтиленовый мешок (ГОСТ 19360) размером 250х300 мм. На тару с пробой наклеивают этикетку с обозначением: наименование предприятия – изготовителя, наименование продукта, марки, номера партии и даты отбора пробы.

Для проверки композиции на соответствие показателю «плотность» заготовки из композиции, «прочность при разрыве» изготавливают заготовку-втулку с наружным диаметром 50 мм, внутренним диаметром 40 мм и высотой  $(12 \pm 1,0)$  мм с последующим торцованием с двух сторон до высоты  $(10 \pm 0,3)$  мм.

При получении неудовлетворенных результатов испытаний хотя бы по одному из показателей, производят по нему повторные испытания проб, взятых от удвоенного количества единиц продукции той же партии. Результаты повторных испытаний являются окончательными и распространяются на всю партию.

При получении повторных неудовлетворительных результатов порошок композиции возвращается на повторное измельчение в мельницу МРП.

#### 4.5. Упаковка и маркировка фторопластовой композиции

##### 4.5.1. Упаковка

Готовый продукт (фторопластовая композиция ФС) упаковывают в двойные полиэтиленовые мешки (ГОСТ 19360), полиэтиленовые (ТУ 6-19-110-78) или алюминиевые фляги (ГОСТ 5037) или любую другую тару с плотно закрывающей крышкой. Внутренний мешок, полиэтиленовые или алюминиевые фляги пломбируются. Каждый мешок с готовым продуктом взвешивается на весах. Масса брутто одного мешка не должна превышать 18 кг.

Упакованные готовые партии композиции укладываются на стеллажах и хранятся там до получения документа. Подтверждающего соответствие качества порошка композиции требованиям технических условий.

##### 4.5.2. Маркировка

Каждую партию композиции сопровождают документом, удостоверяющим качество композиции и соответствие ее требованиям ТУ.

Документ должен содержать:

- а) наименование продукции, марку;
- б) номер партии;
- в) дату изготовления;
- г) массу;
- д) показатели качества композиции по проведенным испытаниям или подтверждение о соответствии композиции требованиям ТУ;
- е) обозначения ТУ.

#### 4.6. Подготовка сырья

##### 4.6.1. Сушка композиции

Композицию сушат при  $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  в течении 4-8 ч на противнях слоем не более 25 мм. При неудовлетворительных сыпучих свойствах сушку осуществляют до и после рыхления. Время между сушкой и прессованием не должно превышать 2 ч, композицию сушат в печи для термообработки.

##### 4.6.2. Рыхление композиции

Фторопластовые композиции FC, пролежавшие на складе более 10 ч, перед прессованием проходят стадию рыхления. На рыхление композиции поступают со склада сырья.

Рыхление производится на мельнице МРП или в смесителе-дозаторе, представляющей собой цилиндрическую емкость, внутри которой на днище вращается плоский нож с частотой вращения  $17-33 \text{ с}^{-1}$  (1000-2000 в мин). Перед загрузкой композиции в мельницу или смеситель на столе снимается верхний полиэтиленовый мешок. Нижний (внутренний) мешок протирается от пыли марлей или бязью, и после этого укладывается на площадку мельницы. Композиция совком загружается в бункер мельницы или в смеситель, попадает на вращающийся рассекающий или подовые ножи, разрыхляется и сыпается в приемную жесткую емкость (алюминиевые или полиэтиленовые фляги, металлические ящики, металлические поддоны, противни и т.д.). С целью поддержания необходимой чистоты в помещении рыхления производится влажная уборка 1 раз в смену.

Чистка мельницы производится в конце смены механическим путем. Сухой, разрыхленный порошок направляется на прессование в жесткой таре.

#### 4.7. Прессование заготовок

Процесс прессования фторопластовых композиций FC осуществляется на гидравлических прессах в стальных необогреваемых пресс-формах. Для получения точных размеров заготовок при прессовании применяется весовое дозирование. Весовое дозирование производится на циферблатных настольных весах ВНЦ-2 или другой марки, обеспечивающих точность взвешивания  $+0,01 \text{ кг}$ . В зависимости от величины навески, взвешивание производится в кастрюлях, чашках или на полиэтиленовой пленке.

Во избежание загрязнения и поглощения влаги композицией тара с композициями должна быть закрыта плотной крышкой.

Пресс-формы и вся оснастка перед прессованием заготовок из композиций разных модификаций FC должна быть тщательно протерта бязью или марлей, смоченной спиртом этиловым техническим.

Для получения чистой поверхности таблеток пресс-форма периодически через 5-10 запрессовок протирается марлей или бязью, смоченной в этиловом спирте.

Масса отпрессованной таблетки равна объему таблетки умноженному на плотность

$$G = S \cdot h \cdot \rho$$

где  $G$  – масса таблетки, кг;

$\rho$  – плотность таблетки, равная 1930 кг/м<sup>3</sup>;

$h$  – высота таблетки, м;

$S$  – площадь поперечного сечения таблеток, м<sup>2</sup>.

По первой отпрессованной таблетке подбирается истинная навеска. Расчет истинной навески производят по формуле

$$G_u = \frac{G \cdot h}{h_t}$$

$G_u$  – истинная навеска, кг;

$G$  – заданная масса таблетки, кг;

$h$  – заданная высота таблетки, м;

$h_t$  – полученная высота таблетки, м.

Навеска свободно засыпается в пресс-форму, тщательно разравнивается по поверхности тупым предметом для достижения равномерной плотности. Навеска для пластин по поверхности линейкой из органического стекла, полистирола, металла. Если объем пресс-формы не позволяет произвести свободную засыпку в один прием, допускается свободная засыпка в несколько приемов с разравниванием каждого слоя и легкой трамбовкой острым металлическим предметом. Получение таблетки путем засыпки в несколько приемов с подпрессовкой таблетки после каждой засыпки не допускается.

Прессование таблеток ведется при удельном давлении 60-80 МПа (600-800 кгс/см<sup>2</sup>). При этом давление прессования подбирается максимально возможно для данной площади таблетки и возможного усилия ползуна пресса, но не выше 80 МПа (800 кгс/см<sup>2</sup>).

Для более полного удаления воздуха и предотвращения растрескивания таблеток и заготовок давление повышается и снижается плавно. Допускается ступенчатое повышение давления с промежуточными остановками пуансона.

Расчет давления прессования производится по формуле

$$P_{man} = \frac{P_{уд} \cdot S_{np}}{S_{np}}$$

где  $P_{man}$  – манометрическое давление, МПа;

$P_{уд}$  – удельное давление таблетирования, МПа;

$S_{np}$  – площадь прессования таблетки, м<sup>2</sup>;

$S_{np}$  – площадь поршня пресса, м<sup>2</sup>.

При этом время прессования при давлении прессования должно быть не менее 1 мин на 30 мм высоты заготовки.

Предусмотрена автоматическая блокировка предотвращения встречного движения и выталкивателя ползуна. При нажатии обеих кнопок «ползун вниз» ползун не опускается при верхнем положении выталкивателя, движение ползуна не происходит при нажатии одной из кнопок «ползун вниз».

Предусмотрена автоматическая блокировка защитной сетки с движением ползуна. При неопущенной защитной сетке до срабатывания конечного выключателя движение ползуна не происходит.

Все расчетные данные на каждый типоразмер заготовок указываются в технологической карте прессования и содержат:

- а) наименование изделия;
- б) размеры изделия;
- в) марку композиции;

- г) площадь прессования таблетки;
- д) усилие пресса;
- е) манометрическое давление;
- ж) навеска композиции;
- з) время выдержки под давлением.

По окончании выдержки снимается давление, пресс-форма разбирается, заготовка извлекается из пресс-формы, проверяется на наличие дефектов, после зачистки облоя укладывается на столе и маркируется иглой. Первые пять заготовок измеряются штангенциркулем на соответствие геометрических размеров, и после отработки режима проверки подвергается вся партия. На каждую партию заготовок, начиная с момента прессования, заводится маршрутный лист.

По окончании прессования заготовки, вместе с сопроводительной документацией, направляются на промежуточное хранение. Хранение осуществляется в жесткой плотно закрытой таре при полном наполнении заготовками.

#### 4.8. Термообработка (спекание) заготовок

Термообработка (спекание) заготовок производится в свободном состоянии, на оправках или в специальных зажимах-струбцинах в электропечах с вращающимся подом и принудительной циркуляцией воздуха по объему печи. Для лучшей циркуляции воздуха полки вращающегося пода печи должны быть выполнены перфорированными.

Печи оборудованы смотровыми окнами и светильниками для освещения рабочей камеры. Регистрация и запись температуры воздуха в печи осуществляется контрольными электронными автоматическими самопишущими потенциометрами типа КСП-4 с пределами изменений 0-600<sup>0</sup>С. Контроль температуры производится по объему печи в 6-12 точках.

Потенциометры работают в комплекте с термопарами типа ТХК в количестве 6-12 штук. Потенциометры установлены на панелях в щитовых.

Регулировка температуры воздуха в печи осуществляется электронными автоматическими потенциометрами типа КСП-4 с пределами измерений 0-600<sup>0</sup>С, имеющими регулирующее устройство и предназначенными для регулирования температуры в печи по I точке согласно заданной программе. Потенциометры КСП-4 работают в комплекте с автоматическими электронными программами и регулируемыми устройствами ГУ-5-01М, шкала которых проградуирована в % регулируемого параметра от 0 до 100%. Потенциометры КСП-4 и устройства ГУ-5-01М установлены на панелях в щитовых.

Сила тока, подаваемого на нагреватели электропечи большегрузных печей измеряется амперметром типа Э-30 с пределами измерений 0-70А. амперметры установлены на панелях в щитовых печных отделений.

Разрежение в печи измеряется тягонапорометром типа ТНМ-11 с пределами измерений от -12 до +12 кгс/см<sup>2</sup> (от -1,2 до +1,2 МПа). Тягонапорометры установлены на щитовой панели.

Предусмотрена автоматическая блокировка включения нагревателей: при отключенных двигателях подачи вентиляторов печи нагреватели не работают.

Предусмотрена сигнализация превышения температуры в печи: при повышении температуры в печи выше 415<sup>0</sup>С загорается сигнальная лампочка, установленная на панели и включается звуковая сигнализация, установленная на панели и на входе в печное отделение. Для отвода продуктов разложения фторопласта-4 из рабочей камеры служит вытяжная технологическая вентиляция.

Заготовки из композиций и под печи перед загрузкой протирается марлей и бязью. Заготовки загружаются в печь при температуре не выше 150<sup>0</sup>С.

Допускается сушка заготовок при  $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  в сушильном шкафу в течении 4-20 ч с переносом заготовок в жесткой таре в печь для спекания нагретой до  $150^{\circ}\text{C}$ . При этом время между операциями выгрузки из сушильного шкафа и загрузкой в печь для спекания не должна превышать 30 мин.

Термообработка заготовок производится по режиму:

- 1) Сушка таблеток при  $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  в течении 1 ч на 2-5 мм толщины заготовки;
- 2) Нагревание от температуры  $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  до  $(325 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  со скоростью не выше 0,5 град. в мин. (не выше 30 град/час);
- 3) Выдержка при  $(325 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  в течении 1 ч на 3-5 мм толщины заготовки;
- 4) Нагревание от  $(325 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  до  $(367 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  со скоростью не выше 0,5 град/мин (не выше 30 град/час);
- 5) Выдержка при  $(367 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  в течении 1 ч на 2-3 мм толщины заготовки;
- 6) Охлаждение от  $(367 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  до  $(312 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  со скоростью не выше 0,5 град/мин (не выше 30 град/час);
- 7) Выдержка при  $(312 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  в течении 1 ч на 3-5 мм толщины заготовки;
- 8) Охлаждение от  $(312 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  до  $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  со скоростью не выше 0,5 град/мин (не выше 30 град/час);
- 9) Выдержка при  $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  в течении 1 ч на 2-5 мм толщины заготовки.

Затем охлаждение продолжают вместе с печью при выключенном нагревателе до комнатной температуры или на воздухе от  $150^{\circ}\text{C}$  до комнатной температуры на ровных гладких поверхностях не менее 4 ч. Продолжительность термообработки зависит от геометрических размеров заготовок. Конец термообработки определяется режимом термообработки. Выгрузку заготовок из печи возможно производить при температуре не выше  $150^{\circ}\text{C}$ .

Для получения заготовок точного размера внутреннего диаметра, а также с целью повышения плотности и исключения операции рихтовки, заготовки насаживаются на оправки или на оправку специального зажима струбины. В этом случае сушка и термообработка производится на оправках и в зажимах-струбинах. После термообработки, при  $20-70^{\circ}\text{C}$  заготовки снимают с оправки.

#### 4.9. Зачистка и механическая обработка заготовок

Для устранения механических повреждений в виде забоин, вмятин, трещин, полученных при термообработке и транспортировке, заготовки подвергают механической обработке на токарно-фрезерном оборудовании в пределах допустимых отклонений геометрических размеров заготовок в соответствии с ассортиментом выпускаемой продукции. Снимать технологическую маркировку с заготовок не допускается.

#### 4.10. Контроль готовой продукции

Заготовки из фторопластовых композиций FC проверяют партиями. За партию принимают количество заготовок, изготовленных из композиций одной марки, сопровождаемой одним документом о качестве.

Проверке на соответствие геометрическим размерам и внешнему виду подвергают все заготовки из фторопластовых композиций FC.

Для проверки партии заготовок на соответствие показателям «разрушающее напряжение при растяжении», «плотность», используют 5 втулок размером  $(50 \times 40 \times 10)\text{мм}$ , которые вытягиваются механическим путем из любой заготовки. Испытания повторяют 3 раза.

При получении неудовлетворительных результатов испытаний хотя бы по одному из показателей. По нему проводят повторные испытания.

Результаты повторных испытаний являются окончательными.

#### 4.11. Упаковка и маркировка

##### 4.11.1. Упаковка

Заготовки из фторопластовых композиций FC укладывают в ящики для химической продукции (ГОСТ 18573), выполненные со всех сторон оберточной бумагой (ГОСТ 8273). Каждый ряд заготовок прокладывают бумагой. Масса заготовок в ящике не должна превышать 50 кг. Во избежание перемещения заготовок в ящике при транспортировке их уплотняют оберточной бумагой.

#### 4.11.2. Маркировка

Маркировку транспортной тары производят по ГОСТ 14192 с нанесением манипуляционного знака «Бойтся сырости», а также с указанием:

- а) наименование продукции, марки;
- б) номера партии;
- в) массы брутто и нетто;
- г) даты изготовления;
- д) обозначение ТУ.

4.11.3. Каждую партию заготовок сопровождают документом, удостоверяющим качество продукции или соответствие ее требованиям технических условий. Документ должен содержать:

- а) наименование продукции;
- б) номер партии;
- в) массу нетто;
- г) дату изготовления;
- д) показатели качества заготовок по известным испытаниям или подтверждение о соответствии продукции требованиям ТУ;
- е) обозначение ТУ.

## 5. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС

### 5.1. Таблица материального баланса производства композиции FC

| № п/п | Поступило    | Ед. измер | К-во | № п/п | Получено   | Ед. измер      | К-во                 |
|-------|--------------|-----------|------|-------|--|----------------|----------------------|
| 1.    | Фторопласт-4 | кг        | 902  | 1.    | Композиция FC  | кг             | 1000                 |
| 2.    | Наполнитель  | кг        | 198  | 2.    | Потери фторопласта-4:<br>а) при взвешивании<br>б) при загрузке в смеситель-дозатор   | кг<br>кг       | 30,0<br>15,1         |
|       | Всего        | кг        | 1100 | 3.    | Потери наполнителя<br>а) при грубом измельчении<br>б) при взвешивании<br>в) при загрузке в смеситель-дозатор                   | кг<br>кг<br>кг | 6,1<br>1,0<br>1,0    |
|       |              |           |      | 4.    | Потери композиции FC<br>а) при измельчении в мельнице МРП (загрузка-выгрузка)<br>б) при упаковке<br>в) с лабораторными пробами | кг<br>кг<br>кг | 10,0<br>10,0<br>25,0 |
|       |              |           |      |       | Всего  | кг             | 1100,0               |



## 5.2 Таблица материального баланса производства композиции FC

| №<br>п/п | Поступило     | Ед.<br>измер | К-во | №<br>п/п | Получено  | Ед.<br>измер | К-во |
|----------|---------------|--------------|------|----------|---|--------------|------|
| 1.       | Композиция FC | кг           | 1080 | 1.       | Заготовки из композиции FC                                    | кг           | 1000 |
|          | Итого         | кг           | 1080 | 2.       | Отходы композиции FC:   |              |      |
|          |               |              |      |          | а) при рыхлении   | кг           | 10   |
|          |               |              |      |          | б) при прессовании таблеток                                   | кг           | 30   |
|          |               |              |      | 3.       | Отходы заготовок:   |              |      |
|          |               |              |      |          | а) при термообработке (спекании) таблеток, в т.ч. вентвыбросы | кг           | 10   |
|          |               |              |      |          | б) при разработке и испытаниях заготовок                      | кг           | 30   |
|          |               |              |      |          | Итого   | кг           | 1080 |

## 6. ЕЖЕГОДНЫЕ НОРМЫ РАСХОДА ОСНОВНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ, МАТЕРИАЛОВ И ЭНЕРГОРЕСУРСОВ НА 1 ТОННУ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

| №  | Наименование расходуемых видов сырья и энергоресурсов | Единица измер. | Количество расхода сырья на 1т продукции |      |      |
|----|---|----------------|--|------|------|
|    |   |                | 2014                                     | 2015 | 2016 |
|    | Композиция FC   |                |  |      |      |
| 1. | Фторопласт-4  | кг             | 902,0                                    |      |      |
| 2. | Наполнитель   | кг             | 198,0                                    |      |      |
| 3. | Электроэнергия  | Дж             | 18·10 <sup>9</sup>                       |      |      |
| 4. | Вода производственная                                 | м <sup>3</sup> | 7,6                                      |      |      |

## 7. ЕЖЕГОДНЫЕ НОРМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НА 1 т ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

| Наименование отходов, характеристика, состав, аппарат или стадия образования | Направление использования, метод очистки или уничтожения | Нормы образования отходов (кг/т) |                         |                                  |      |      |
|--|--|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|------|------|
|  |  | По проекту                       | Технически обоснованные | По годам действующего регламента |      |      |
|  |  |                                  |                         | 1989                             | 1990 | 1991 |
| 1  | 2  | 3                                | 4                       | 5                                | 6    | 7    |
| ЖИДКИЕ ОТХОДЫ  |  |                                  |                         |                                  |      |      |
| Сточная вода после мытья полов   | Промывневая канализация                                  | 7,6 м³/т                         |                         | 7,6 м³/т                         |      |      |
| ТВЕРДЫЕ ОТХОДЫ   |  |                                  |                         |                                  |      |      |
| 1. Фторопласт-4  |  |                                  |                         | 44,0                             |      |      |
| 2. Наполнитель   |  |                                  |                         | 9,625                            |      |      |
| 3. Композиция FC   |  |                                  |                         | 85,0                             |      |      |
| 4. Заготовки FC  |  |                                  |                         | 40,0                             |      |      |
| FC   |  |                                  |                         |                                  |      |      |
| 1. Фторопласт-4  | На захоронение   | 45,1                             |                         | 45,1                             |      |      |
| 2. Наполнитель   | На захоронение   | 8,1                              |                         | 8,1                              |      |      |
| 3. Композиция FC   | На захоронение   | 85,0                             |                         | 85,0                             |      |      |
| 4. Заготовки FC  | На захоронение   | 40,0                             |                         | 40,0                             |      |      |
| Газообразные отходы  |  |                                  |                         |                                  |      |      |
| Воздух загрязненный механическими примесями углеродного волокна              | В атмосферу  | 0,5                              |                         | 0,5                              |      |      |
| Воздух из печи спекания  | В атмосферу  | 0,2                              |                         | 0,2                              |      |      |

## 8. НОРМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

Таблица 8.1.

| Наименование операций и реагентов |  | Наименование технологических показателей                |               |          |                              |  |
|-----------------------------------|--|---|---------------|----------|------------------------------|--|
| № п/п                             |  | продолжительность                                       | температура   | давление | К-во загружаемых компонентов | Прочие показатели  |
| 1                                 | 2  | 3   | 4             | 5        | 6                            | 7  |
| 1.                                | Порезка углеродной ткани   | Не регламент.   | Окруж. среды  | Атм.     | Кусок ткани                  | Отсутствие неотожженной ткани, порезка на куски до 20-30 см.   |
| 2.                                | Углеродное измельчение углеродной ткани в молотковой дробилке КДУ 2,0 «Украинка» | 1-2 цикла   | Окруж. среды  | Атм.     | Порциями по 0,2-0,4 кг.      | Отсутствие кусков ткани в предварительно измельченном волокне. Насыпная плотность волокна 50-100 кг/м³ |
| 3.                                | Дозировка компонентов из расчета на 10 кг композиции:                            | Не регламент.   | Окруж. среды  | Атм.     |                              |  |
|                                   | а) масса измельченного волокна УТМ-8   |   |               |          | 1,8 кг                       | Точность дозирования от 0,001 кг до 0,1 кг   |
|                                   | б) масса фторопласта-4   |   |               |          | 8,2 кг                       |  |
| 4.                                | Смешивание компонентов в смесителе-дозаторе                                      | 9 мин 3-мя циклами: 3 мин работы через 10 мин остановки | Не более 30°C | Атм.     | 10 кг.                       |  |
| 5.                                | Измельчение композиции в мельнице МРП  | 12 мин 3-мя циклами по 4 мин работы                     | Окруж. среды  | Атм.     | 0,150 кг                     | Точность дозирования 0,01 кг   |
| 6.                                | Контроль композиции  | Не регул.   | Окруж. среды  | Атм.     | партия                       | Согласно ТУ  |
| 7.                                | Подготовка сырья:  |   |               |          |                              |  |

Продолжение табл. 8.1

| 1   | 2                                   | 3  | 4                            | 5   | 6   | 7   |
|-----|-------------------------------------|--|------------------------------|---|---|---|
|     | а) сушка                            | 4-8 час.   | $150 \pm 10^\circ\text{C}$   | Атм.  | Слоем не более 25 мм                                |   |
|     | б) рыхление                         | Не более 2 мин   | Помещен.                     | Атм.  | 10 кг или 0,150 кг. Точность дозирования 0,01 кг    | Рыхление производится по партиям, не допускается смешения различных марок   |
| 8.  | Дозировка материала                 | Не регулируется  | Помещен.                     | Атм.  | Масса навески согласно точности дозирования +0,1 кг | Равномерность загрузки многонездовой пресс-формы. Проверка внешнего вида пробных табл.  |
| 9.  | Прессование заготовок               | Выдержка под давлением не менее 1 мин на 30 мм высоты заготовки. Согласно технологических карт | Помещен.                     | 60-80 МПа (600-800) кгс/см <sup>2</sup> манометрическое согласно технологических карт | 1 навеска, масса                                    | Время между операциями сушки и прессования не должно превышать 2 часа. Давление прессования максимально возможное для данной площади заготовки, но не выше 80 МПа (800 кгс/см <sup>2</sup> . Не менее 4 остановок по 15-30 с при наборе давления прессования. |
| 10. | Термообработка (спекание) таблеток: |  |                              |   |   |   |
|     | а) сушка таблеток                   | 1 ч на 2-5 мм толщины заготовок  | $(150 \pm 10)^\circ\text{C}$ | Атм.  | Не регулируется                                     |   |

Продолжение табл. 8.1

| 1   | 2                                 | 3  | 4   | 5    | 6               | 7   |
|-----|-----------------------------------|--|---|------|-----------------|---|
|     | б) нагревание                     | Со скоростью не выше 0,5 град/мин (не выше 30 град в час   | От $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ до $(325 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ | Атм. | Не регулируется |   |
|     | в) выдержка                       | 1 ч на 3-5 мм толщины заготовки                            | $(325 \pm 10)^{\circ}\text{C}$                                      | Атм. | Не регулируется |   |
|     | г) нагревание                     | Со скоростью не выше 0,5 град в мин (не выше 30 град в час | От $(325 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ до $(367 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ | Атм. | Не регулируется |   |
|     | д) выдержка                       | 2 ч на 2-3 мм толщины заготовки                            | $(367 \pm 10)^{\circ}\text{C}$                                      | Атм. |                 |   |
|     | е) охлаждение                     | Со скоростью не выше 0,5 град в мин (не выше 30 град в час | От $(367 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ до $(312 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ |      |                 |   |
|     | ж) выдержка                       | 1 ч на 3-5 мм толщины заготовки                            | $(312 \pm 10)^{\circ}\text{C}$                                      | Атм. |                 |   |
|     | з) охлаждение                     | Со скоростью не выше 0,5 град в мин (не выше 30 град в час | От $(312 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ до $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ | Атм. |                 |   |
|     | и) выдержка                       | 1 ч на 2-5 мм толщины заготовки                            | $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$                                      | Атм. |                 |   |
|     | к) выгрузка из печи               | Не реглам.   | Не выше $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$                              | Атм. |                 |   |
| 11. | Зачистка и механическая обработка | Не регулируется  | Температура помещения   | Атм. |                 | В пределах допустимых геометрических размеров заготовок в соответствии с ассортиментом выпускаемой продукции. Не допускается снятие технологической маркировки с заготовок. |

Продолжение табл. 8.1.

| 1   | 2                          | 3               | 4                     | 5    | 6                                       | 7 |
|-----|----------------------------|-----------------|-----------------------|------|---|---|
| 12. | Контроль заготовок         | Не регулируется | Температура помещения | Атм. | Партия согласно ТУ                      |   |
| 13. | Упаковка готовой продукции | Не регулируется | Температура помещения | Атм. | Масса заготовок в ящике не более 50 кг. |   |



## 9. КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА И УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

Таблица 9.1.

## Контроль производства композиции FC

| № п/п | Наименование стадий процесса, места отбора проб или изменение параметров           | Что контролируется   | Частота и способ                      | Нормы и технические показатели                                       | Методы испытаний  | Кто контролирует                |
|-------|--|--|---------------------------------------|--|---|---------------------------------|
| 1     | 2  | 3  | 4                                     | 5  | 6   | 7                               |
| 1.    | Порезка углеродной ткани   | Размер кусков  | постоянно                             | Куски ткани 0,02-0,03мм  | визуально   | Прессовщик изделий из пластмасс |
| 2.    | Грубое измельчение углеродной ткани УТМ-8 в молотковой дробилке КДУ-2,0 «Украинка» | Насыпная плотность измельченного волокна                                   | После цикла                           | 50-160 кг/м³   | Взвешивание 10см³ волокна на технических весах  |                                 |
| 3.    | Дозировка компонентов из расчета 10 кг композиции                                  | а) масса измельченного волокна из ткани текарм-2<br>б) масса фторопласта-4 | Каждая загрузка                       | а) 1,8 кг  | а) взвешивание на весах типа ВЦП-25, РН-10ЦВУ. Точность дозирования от 0,001 до 0,1 кг<br>б) тот же |                                 |
| 4.    | Смешивание компонентов в смесителе дозаторе  | а) время смешивания  | Каждая загрузка<br>а) каждая операция | а) 9 мин 3-мя циклами: 3 мин работы через 10 мин остановки смесителя | а) по часам   | То же                           |

Продолжение табл. 9.1.

| 1  | 2 | 3   | 4  | 5  | 6                                  | 7  |
|--|---|---|--|--|------------------------------------|--|
|  |   | б) температура композиции<br>в) качество смещения | б) каждая операция<br>в) каждую загрузку | б) не более 20°C<br>в) отсутствие не промешанной массы                             | б) по прибору<br>в) визуально      | Тот же<br>Тот же   |
| 5.   |   | Измельчение композиции в мельнице МРП-1           | а) масса композиции                      | а) каждая операция   | а) 0,15 кг                         | а) взвешиванием и по часам или дозаторам. Точность дозирования 0,01 кг |
|  |   |   | б) качество смещения                     | б) каждую выгрузку   | б) отсутствие непромышленной массы | б) визуально   |
| Контроль качества порошка композиции (готового продукта) |   | а) внешний вид композиции                         | а) каждая партия                         | а) легко комкующийся от светло-серого до темно-серого цвета, однородной по окраске | а) согласно ТУ                     | лаборант   |
|  |   | б) прочность при разрыве<br>в) плотность          | б) каждая партия<br>в) каждая партия     | б) не менее 15,0 МПа<br>в) не менее 1930 кг/м³                                     | б) согласно ТУ<br>в) согласно ТУ   | лаборант<br>лаборант   |



Таблица 9 2.

## Контроль производства заготовок ФС

| № п/п | Наименование стадий процесса, место отбора пробы или измерения параметров | Что контролируется                  | Частота и способ   | Нормы и технические показатели                                       | Методы испытаний                                 | Кто контролирует                   |
|-------|---|-------------------------------------|--------------------|--|--|------------------------------------|
| 1     | 2   | 3                                   | 4                  | 5  | 6  | 7                                  |
| 1.    | Подготовка сырья:   |                                     |                    |  |  |                                    |
| 1.1.  | Сушка композиции  | а) толщина слоя порошка на противне | а) в начале сушка  | а) слоем не более 25мм   | а) линейкой                                      | а) прессовщик изделий из пластмасс |
|       |   | б) температура сушки                | б) постоянно       | б) $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$                                    | б) по потенциометру                              | б) тот же                          |
|       |   | в) время сушки                      | в) постоянно       | в) 4-8 час   | в) по часам                                      | в) тот же                          |
| 1.2.  | Рыхление композиции   | а) масса загрузки                   | а) перед рыхлением | а) 30 кг. Точность дозирования 0,1 г                                 | а) взвешивание на весах типа ВЦП-25 или РН-10ВЦП | а) прессовщик изделий из пластмасс |
|       |   | б) порядок рыхления                 | б) постоянно       | б) рыхление производить по партиям и маркам, не допуская их смещения |  | б) тот же                          |
|       |   | в) время рыхления                   | в) каждая операция | в) не менее 2 мин.   | в) по часам                                      | в) тот же                          |
| 2.    | Дозировка материала   | а) масса композиции                 | а) каждой навески  | а) точность дозирования 0,01 кг                                      | а) весовой                                       | а) тот же                          |
|       |   | б) загрузка пресс-форм              | б) постоянно       | б) равномерность загрузки при пресс-форм                             | б) визуально                                     | б) тот же                          |
| 3.    | Прессование таблеток  | а) давление прессования             | Каждой заготовки   | 60-80 МПа (600-800 кгс/см <sup>2</sup> )                             | расчетный  | тот же                             |
|       |   | б) манометрическое давление         | Каждой заготовки   |  | б) по манометру                                  | б) тот же                          |

Продолжение табл. 9.2

| 1  | 2   | 3                                       | 4   | 5   | 6                              | 7                                  |
|----|---|---|---|---|--------------------------------|------------------------------------|
|    |   | в) порядок подъема давления и остановок | в) каждой заготовки                                   | 4 остановки по 15-30 с до достижения давления прессования | в) по манометру и реле времени | в) прессовщик изделий из пластмасс |
|    |   | г) выдержка под давлением прессования   | г) каждой заготовки                                   | г) не менее 1 мин на 30мм высоты заготовки                | г) реле времени                | г) тот же                          |
|    |   | д) внешний вид                          | д) каждой заготовки                                   | д) отсутствие дефектов                                    | д) визуально                   | д) тот же                          |
|    |   | е) качество маркировки                  | е) каждой заготовки                                   | е) отсутствие дефектов                                    | е) визуально                   | е) тот же                          |
| 4. | Термообработка (спекание)                   | а) чистота печи                         | а) перед загрузкой                                    | а) отсутствие остатков фторопласта-4 композиций, пыли     | а) визуально                   | а) тот же                          |
|    |   | б) температура печи                     | б) перед загрузкой                                    | б) не выше $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$                 |                                | б) тот же                          |
|    |   | в) температура печи                     | в) на режиме  | в) согласно режимов                                       | в) по диаграмме                | в) тот же                          |
|    |   | г) температура печи                     | г) перед выгрузкой                                    | г) не выше $(150 \pm 10)^{\circ}\text{C}$                 | г) по диаграмме                | г) тот же                          |
|    |   | д) разрезание в печи                    | д) при наладке технологической вентиляции 1 раз в год | д) 2-3 мм вод.ст  | д) тягонапорометр ТНМ-11       | д) тот же                          |
| 5. | Зачистка и механическая обработка заготовок | а) внешний вид поверхности заготовок    | а) 100%   | а) соответствие требованиям ТУ                            | а) визуально                   | а) тот же                          |

Продолжение табл. 9.2

| 1  | 2  | 3                                 | 4                                 | 5  | 6  | 7                              |
|----|--|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|--------------------------------|
|    |  | б) размеры                        | б) каждой обработанной заготовкой | б) соответствие чертежам, согласованным с потребителем | б) штангенциркулем или калибром                            | б) токарь-фрезеровщик          |
| б. | Контроль качества заготовок              | а) внешний вид                    | а) 100%                           | а) соответствие требованиям ТУ                         | а) визуально   | а) лаборант                    |
|    |  | б) размеры заготовок              | б) 100%                           | б) соответствие чертежам, согласованным с потребителем | б) любым измерительным инструментом с ценой давления 0,1mm | б) лаборант                    |
|    |  | в) плотность                      | в) 5 образцов                     | в) соответствие требованиям ТУ                         | в) согласно ТУ   | в) лаборант                    |
|    |  | г) прочность при растяжении       | г) 5 образцов                     | г) соответствие требованиям ТУ                         | г) согласно ТУ   | г) лаборант                    |
|    |  | д) маркировка заготовок           | д) 100%                           | д) соответствие требованиям ТУ                         | д) согласно ТУ   | д) лаборант                    |
|    |  | е) упаковка заготовок             | е) 100%                           | е) соответствие требованиям ТУ                         | е) согласно ТУ   | е) укладчик-упаковщик          |
| 7. | Санитарный контроль воздуха рабочей зоны | а) содержание фтористого водорода | а) 1 раз в месяц                  | а) ПДК-0,05 мг/м³                                      | а) колориметрический метод анализа                         | а) лаборант промсанлаборатории |
|    |  | б) окиси углерода                 | б) 2 раза в месяц                 | б) ПДК-20 мг/м³  | б) колориметрический метод анализа                         | б) лаборант промсанлаборатории |



Таблица 10

## Возможные неполадки в работе и способы их ликвидации

| № п/п                                 | Вид или проявление неполадок                                   | Возможные причины неполадок                                | Действия персонала и способ устранения неполадок  |
|---------------------------------------|--|--|---|
| <b>1. ДРОБИЛКА КДУ-2,0 «УКРАИНКА»</b> |  |  |   |
| 1.                                    | Повышение вибрации   | Неравномерный износ молотков или поломка их частей         | Произвести перестановку молотков, поломанные заменить                                     |
| 2.                                    | Заклинивание ножевого барабана                                 | Ослабли пружины муфты предельного момента                  | Поднятые пружины  |
| 3.                                    | Не движется лента нижнего транспортера                         | Недостаточное натяжение ленты                              | Произведите натяжку ленты   |
| 4.                                    | Нет выхода измельченного продукта в раструб с мешкодержателем  | Забивание циклона  | Остановите дробилку, очистите циклон и шлюзовой затвор                                    |
| 5.                                    | Нет выхода измельченного продукта, подающего транспортером     | Забивание входной горловины дробильной камеры              | Остановите дробилку и произведите очистку входной и выбросной горловины дробильной камеры |
| 6.                                    | Электродвигатель гудит, но не вращается                        | Обрыв одной фазы   | Устранить обрыв   |
| 7.                                    | Не отклоняется стрелка указателя нагрузки                      | Вышел из строя прибор                                      | Устранить неисправность   |
| 8.                                    | Неустойчивая фиксация рычага включения транспортера питателя   | Ослаблена пружина редуктора питателя                       | Остановить машину. Отрегулировать натяжение пружины шарика фиксатора                      |
| <b>2. МЕЛЬНИЦА</b>                    |  |  |   |
| 1.                                    | При пуске (остановке) двигатель не включается (не выключается) | Неисправность в электрической части мельницы               | Проверить состояние электрической части и устранить неисправность                         |
| 2.                                    | Ножи вращаются против часовой стрелки                          | Неправильное подключение фазы к двигателю                  | Поменять фазы   |
| 3.                                    | Ухудшилось качество смешивания                                 | а) недостаточное общее время смешивания<br>б) затуплен нож | а) увеличить общее время смешивания<br>б) заточить нож                                    |
| 4.                                    | Быстрое повышение температуры в мельнице                       | а) перегрузка мельницы композицией                         | а) уточнить объем загрузки компонентов  |

Продолжение табл. 10

| 1   | 2   | 3   | 4  |
|---|---|---|--|
|   |   | б) большая продолжительность одного цикла работы и недостаточное время охлаждения мельницы  | б) уменьшить продолжительность работы одного цикла и увеличить время охлаждения мельницы   |
| <b>3. СМЕСИТЕЛЬ-ДОЗАТОР</b>                     |   |   |  |
| 1.  | При пуске (остановке) двигатель не включается (не выключается)                      | Неисправность в электрической части   | Проверить состояние электрической части и устранить неисправность  |
| 2.  | Ножи вращаются с меньшей скоростью  | Проскальзывание ремня, слабое натяжение ремня   | Натянуть ремни   |
| 3.  | Ножи вращаются против часовой стрелки   | Неправильное подключение фазы к двигателю   | Поменять фазы  |
| 4.  | Не срабатывает конечный выключатель блокировки двигателя при холостом апробировании | Неисправность в электрической части блокировки  | Проверить состояние электрической части блокировки и устранить неисправность   |
| 5.  | Ухудшилось качество смешивания  | а) недогрузка или перегрузка смесителя<br>б) недостаточное общее время смешивания<br>в) большая продолжительность одного цикла смешивания и недостаточное время охлаждения смесителя между циклами смешивания одной загрузки<br>г) затуплен нож | а) уточнить объем загрузки компонентами<br>б) увеличить общее смешивания<br>в) уменьшить продолжительность одного цикла смешивания и увеличить время охлаждения смесителя между циклами смешивания одной загрузки<br>г) заточить нож |
| 6.  | Повышение температуры смесителя выше нормы  | а) перегрузка смесителя композицией   | а) уточнить объем загрузки компонентами  |
|   |   | б) большая продолжительность одного цикла работы и недостаточное время охлаждения смесителя между циклами смешивания одной загрузки   | б) уменьшить продолжительность одного цикла смешивания и увеличить время охлаждения смесителя и увеличить время охлаждения смесителя между циклами смешивания одной загрузки   |
| <b>4. Сушильная установка ДИТМ 3.023.000 ПС</b> |   |   |  |
| 1.  | Отсутствие полностью или частично сигнализация                                      | Перегорели лампы  | Заменить лампы   |



Продолжение табл. 10

| 1                       | 2   | 3  | 4  |
|-------------------------|---|--|--|
| 2.                      | Установка не включается                           | а) обрыв в цепи датчиков прибора СТМ-2П<br>б) вышел из строя прибор СТМ-2П   | а) устранить обрыв<br>б) отремонтировать прибор  |
| 1                       | 2   | 3  | 4  |
|                         |   | в) не срабатывает микропереключатель блокировки двери  | г) отрегулировать микропереключатель   |
| 3.                      | При включении установки не включается нагреватели | а) не отрегулирован контакт прибора ДПН-100  | а) отрегулировать контакт  |
|                         |   | б) вентилятор вращается в противоположном направлении  | б) изменить направление вращения   |
| 4.                      | Срабатывает блокировка «Превышение температуры    | а) неисправен прибор КСМП-002  | а) устранить неисправность   |
|                         |   | б) неисправен прибор М33К  | б) устранить неисправность   |
|                         |   | в) вышли из строя симисторы  | в) заменить симисторы  |
| 1. ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ ПРЕСС |   |  |  |
| 1.                      | Давление ползуна или выталкивателя неравномерны   | а) наличие воздуха в системе   | а) выпустить воздух через воздухопускательный клапан на трубе главного цилиндра. Клапан следует держать открытым до появления струйки масла<br>б) долить масла в бак до риски маслоуказателя<br>в) проверить герметичность соединений, подтянуть гайки |
|                         |   | б) недостаточное количество масла в баке   |  |
|                         |   | в) неплотность соединений трубопровода   |  |
| 2.                      | Отсутствие заданного давления в системе           | а) неисправен аварийно-предохранительный клапан<br>б) износ или разрыв манжет в цилиндрах главного или выталкивателя | а) клапан разобрать, промыть дефектные детали заменить или отремонтировать<br>б) цилиндр вскрыть, изношенные или порванные манжеты заменить  |
| 3.                      | Быстрое падение давления во время выдержки        | а) неисправен запорный клапан гидропанели  | а) клапан разобрать, промыть дефектные детали заменить или отремонтировать   |

Продолжение табл. 10

| 1  | 2   | 3  | 4  |
|----|---|--|--|
|    |   | б) износ или разрыв манжет в цилиндрах главном или выталкивателе<br>а) не срабатывает электромагниты   | б) цилиндры вскрыть, изношенные или порванные манжеты заменить<br>а) вручную проверить движение электромагнитов, в случае заклинивания заменить исправным  |
| 4. | Не обеспечивается рабочий полуавтоматический режим      | б) заклиниваются золотники пилотов   | б) вскрыть корпуса пилотов, промыть, сверить соответствие хода электромагнитов и золотников, несоответствие устранить, протереть и тщательно промыть золотники пилотов   |
| 5. | Отсутствие движения ползуна вверх                       | а) неисправен разгрузочный клапан<br>б) заклинило золотники переключения или реверса   | а) клапан вскрыть, промыть дефектные детали заменить или отремонтировать<br>б) разобрать гидропанель, при наличии напиров на золотниках – притереть, тщательно промыть и собрать   |
| 6. | Отсутствие паспортных скоростей ползуна и выталкивателя | а) направление вращения электродвигателя не соответствует стрелке на фланце гидроагрегата<br>б) недостаточно подтянута пружина разгрузочного золотника<br>в) перекос направляющих станин | а) переменить фазы на электродвигателе<br>б) подтянуть пружину разгрузочного золотника на давление разгрузки не выше 20 кгс/см <sup>2</sup><br>в) отрегулировать положение направляющих. Обеспечив зазор не более 0,1 мм |
|    |   | г) утечка масла через разгрузочный золотник  | г) разобрать гидропанель промыть и притереть разгрузочный золотник, снова промыть, собрать   |

Продолжение табл. 10

| 1   | 2   | 3  | 4  |
|-----|---|--|--|
|     |   | д) неисправность насоса высокого давления                    | д) проверить подачу масла поршневым насосом и напор, если подача или напор недостаточны, слить масло из бака, вынуть насос, разобрать и проверить клапанный-поршневую группу, промыть, проверить целостность деталей, а в случае поломки заменить или отремонтировать. |
| 7.  | Смазка не поступает в подшипники скольжения   | Неисправен ручной насос                                      | Вызвать дежурного слесаря для устранения неполадки   |
| 8.  | Растрескивание заготовок при прессовании  | а) большая скорость опускания пуансона                       | а) перевести скорость опускания пуансона на режим «Работы, автоматический»   |
|     |   | б) неполное удаление воздуха из материала                    | б) провести дополнительные выдержки в момент набора давления   |
|     |   | в) резкое снижение давления                                  | в) плавно снимать давление путем остановок   |
| 9.  | Самопроизвольное опускание ползуна  | г) матрица пресс-формы имеет конусность                      | г) пресс-форму сдать в ремонт  |
|     |   | Неисправен поддерживающий клапан                             | Клапан разобрать, промыть, дефектные детали заменить или отремонтировать   |
| 10. | Заклинивание золотников переключения реверсов и разгрузочного                                     | Загрязненное масло в гидросистеме                            | Гидропанель вскрыть, промыть, притереть золотники, снова тщательно промыть и собрать. Масло из бака спустить, бак тщательно промыть, залить свежее масло через сетчатый фильтр и закрыть плотно крышкой  |
| 11. | Превышение давления выше предусмотренного технологической картой с возможным разрывом пресс-формы | а) неправильное установлено давление поддерживающего клапана | а) правильно установить давление поддерживающего клапана   |
|     |   | б) неисправен электроконтактный манометр                     | б) отремонтировать манометр или заменить исправным   |



Продолжение табл. 10

| 1              | 2  | 3   | 4  |
|----------------|--|---|--|
| 12.            | Зазор в свету между заземляющим стержнем, поднятым вместе с выталкивателем в верхнее положение и толкателем, прикрепленным к подвижной траверсе меньше допустимого | а) неправильно установлена пресс-форма  | а) пресс-формы устанавливать строго в соответствии с технологической картой или указанный тип пресса, согласно расчетных данных        |
| 13.            | Выталкиватель пресс-формы выступает за линию нижней плиты пресс-формы  | б) не на тот тип пресса установлена пресс-форма<br>а) неправильно установлена пресс-форма | а) отрегулировать пресс-форму  |
|                |  | б) неправильно подобран или установлен выталкиватель                                      | б) завернуть выталкиватель до упора  |
| 14.            | Течь масла ползуну   | Износ манжет  | Заменить манжет  |
| 15.            | Стук поршня о крышку цилиндра в конце хода вверх   | Не срабатывает механизм автоматической остановки штока                                    | Установить нижний кулачек механизма в нужном положении   |
| 16.            | Не обеспечивается перпендикулярность хода ползуна к плоскости стола  | Разрегулировались направляющие пресса   | Отрегулировать направляющие. Зазор между подвижными направляющими и ползуном не должен превышать 0,03 мм.                              |
| 1. ЭЛЕКТРОПЕЧЬ |  |   |  |
| 1.             | Значительное повышение температуры в рабочем пространстве  | а) залипание контактов пускателя в шкафу управления<br>б) выход из строя терморы          | а) зачистить контакты пускателя<br>б) заменить терморы   |
| 2.             | Падение температуры в рабочем пространстве   | а) отключился автомат в цепи питания ЭП электроэнергией<br>б) перегорел нагреватель       | а) включить автомат<br>б) провести ремонт согласно инструкции по монтажу, эксплуатации и ремонту нагревателей или заменить нагреватель |
| 3.             | Несоответствие температуры печи показаниям регулирующих приборов   | в) ослабление контактов на выводах  | в) затянуть болты на зажимах контактов у выводов нагревателей  |
| 4.             | Повышение температуры на отдельных участках кожуха печи  | Старение терморы  | Заменить терморы   |
| 5.             | Повышение температуры крышки эл. печи  | Нарушена теплоизоляция  | Отремонтировать футеровку  |
|                |  | Уплотнилась теплоизоляция крышки, появились пустоты                                       | Отремонтировать футеровку крышки   |

Таблица 11

## ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

| Наименование выброса,<br>отделение аппарат, диаметр и<br>высота | К-во<br>источников<br>выброса | Суммарный<br>объем<br>отходящих<br>газов<br>тыс.м <sup>3</sup> /час | Периодичность<br>выброса | Температура | Состав выброса мг-м <sup>3</sup>                                 | Допустимое<br>кол.<br>сбрасываемых<br>вредных<br>веществ<br>кг/час |
|---|-------------------------------|---|--------------------------|-------------|--|--|
| 1. Измельчитель КДУ-2,0<br>«Украинка»                           | 1                             |   | Периодически             | помещение   | Механические<br>примеси углеродного<br>волокна УТМ-8 и<br>текарм |  |
| 2. Печь спекания  | 1                             |   | Периодически             | 367°С       | Фтористый водород<br>перфторизобутилен,<br>окись углерода        |  |

Таблица 11.1

| Твердые отходы (цех двухсменной работы из расчета 250 рабочих дней по изготовлению плюс 15 рабочих дней профилактических работ) |   |  |                                      |                               |  |   |            |
|---|---|--|--------------------------------------|-------------------------------|--|---|------------|
| № п/п   | Наименование отхода, отделение аппарата | Куда складывается, транспорт, тара         | Кол-во отходов кг в сутки (кг в год) | Периодичность образ.          | Характеристика отходов                                 |   | Примечание |
|   |   |  |                                      |                               | Химический состав                                      | Физические показатели   |            |
| 1.  | Наполнитель                             | Свалка пром-отходов машиной 1 р. в неделю  | 0,1 кг (24,3 кг)                     | Постоянная двухсменная работа | Углерод 60-95%   | Насыпной вес 50-160кг/м³<br>основная фракция 80/250 мкм       |            |
| 2.  | Фторопласт                              | Свалка пром-отходов машиной 1 раз в неделю | 0,54 кг (135,5кг)                    | Постоянная двухсменная работа | Фторопласт-4   | Негорюч, невзрывоопасен, при комнатной температуре нетоксичен |            |
| 3.  | Порошок композиции FC                   | --«--                                      | 1,02 (255 кг)                        |                               | Фторопласт-4<br>- 8,2%,<br>волокно 18%,<br>наполнители | Негорючи, невзрывоопасны                                      |            |
| 4.  | Заготовки FC                            | --«--                                      | 0,48 (120 кг)                        |                               | То же  | --«--   |            |

Таблица 11.2

| Сточные воды   |                             |                           |                      |   |                           |            |
|--|-----------------------------|---------------------------|----------------------|---|---------------------------|------------|
| Наименование стока, отделение<br>аппарат   | Куда<br>сбрасывается        | К-во<br>стоков<br>м³/сут. | Периодичн.<br>Сброса | Характеристика сброса                   |                           | Примечание |
|  |                             |                           |                      | Состав сброса<br>по компонентам<br>мг/л | Допускаемое<br>количество |            |
| Сточная вода после мытья полов в<br>помещениях приготовления<br>композиции, смешения,<br>прессования, термообработки | Промливневая<br>канализация | 0,1                       | 2 раза в<br>сутки    | Условно чистый                          | Условно чистый            |            |

12. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА

12.1. Классификация отделения фторопластовых композиций и заготовок ФС по взрывопожароопасности, электрооборудованию и санитарной характеристике

Таблица 12

| Наименование цеха, отделения.<br>Установки  | Категории по взрывопожарной пожарной безопасности помещений и зданий по СНИП 2.09.02-85 | Классификация помещений и научных установок по электрооборудованию (ПУЭ-85) |   | Группа производственных процессов по санитарной характеристике по СНИП П-92-76 |
|---|---|---|---|--|
|   |   | Класс помещения по правилам устройств электроустановок                      | Категория и группа взрывоопасных смесей по правилам изготовления взрывозащищенного и рудничного электрооборудования |  |
| 1. Отделение приготовления композиции ФС    | Д   | Норм.   | Норм.   | IIIa   |
| 2. Отделение измельчения наполнителя        | Д   | Норм.   | Норм.   | IIIa   |
| 3. Прессовое отделение                      | В   | II-II-a   | Норм.   | IIIб   |
| 4. Печное отделение                         | В   | II-II-a   | Норм.   | IIIб   |
| 5. Участок механической обработки заготовки | Д   | II-II-a   | Норм.   | IIIб   |



## 12.2. Пожарно-взрывоопасные и токсичные свойства сырья, полупродуктов, готового продукта и отходов производства

| Наименование сырья, полупродуктов, готового продукта, отходов производства | Температура, °C |               |                   |   | Область воспламенения, процент, об. |                | Характеристика токсичности   | Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственных помещений |
|--|-----------------|---------------|-------------------|---|-------------------------------------|----------------|--|---|
|  | вспышка         | Воспламенение | Самовоспламенение |   | Нижний предел                       | Верхний предел |  |   |
| 1  | 2               | 3             | 4                 | 5 | 6                                   | 7              | 8  |   |
| 1. Фторопласт-4  | -               | -             | -                 | - | -                                   | -              | При комнатной температуре не токсичен. При нагревании выше 250°C начинается термоокислительная деструкция фторопласта с выделением перфторизобутилена, фтористого водорода и окиси углерода  | 10 мг/м³  |
| 2. Ткани углеродные  | -               | -             | -                 | - | -                                   | -              | Пыли углеродного волокна в смеси с воздухом не образуют взрывоопасных концентраций.<br><br>Вдыхание высоких концентраций пыли углеродного волокна вызывает раздражение слизистой оболочки глаз, кашель и боли в груди, одышку, может вызвать запяление легких, раздражение кожи, дерматит. | 4 мг/м³   |

Продолжение табл.12.2

| 1                             | 2  | 3   | 4   | 5   | 6   | 7  | 8  |
|-------------------------------|----|---|-----|-----|-----|--|--|
| 3. Композиция ГС              | -  | -   | -   | -   | -   | Фторопластовые композиции и заготовки из них при комнатной температуре не взрывоопасны   | Фтористый водород<br>0,05 мг/м³                            |
| 6. Заготовка из композиции    | -  | -   | -   | -   | -   | Негорючи и не оказывают вредного влияния на организм человека при непосредственном контакте. Продукты разложения: перфторизобутилен раздражают слизистые оболочки дыхательных путей, вызывают воспалительные процессы органов дыхания, а при высоких концентрациях – отек легких.<br>Окись углерода вызывает удушье вследствие образования карбоксигемоглобина: действует на центральную нервную систему. В процессе прессования заготовок из фторопластовых композиций и при механической обработке заготовок в изделя пыли углеродного волокна | Перфторизобутилен<br>н – 0,1 мг/м³ окиси углерода 4 мг/м³. |
| 7. спирт этиловый технический | 13 | Температурные пределы воспламенения<br>нижний - 11°C.<br>Верхний - 41°C | 404 | 3,6 | 1,9 | Обладает наркотическим действием   | 100 мг/м³  |

### 12.3. Токсические свойства сырья

Вредность и опасность производства переработки фторопластовых композиций ФС определяется свойствами применяемого сырья. Основной составной частью всех композиций является фторопласт-4. Для протирки смесителя и полиэтиленовых пленок используется спирт этиловый технический. Наполнителями композиции ФС являются углеродные волокна из углеродных тканей, базальтовое, стеклянное и другие волокна, смеси полимеров и дисперсные наполнители (порошок графита С-1, бронзы, дисульфида молибдена, карбида титана, электрокорунда, каолина и др.).

#### 12.3.1. Фторопласт-4 и фторопластовые композиции ФС.

Фторопласт и композиции фторопластовые ФС невзрывоопасны негорючи и при комнатной температуре не оказывают вредного влияния на организм человека при непосредственном контакте. При нагревании выше  $250^{\circ}\text{C}$  начинается термоокислительная деструкция фторопласта-4 с выделением перфторизобутилена. Фтористого водорода и окиси углерода. При повышении предельно допустимых концентраций фтористый водород, перфторизобутилен раздражает слизистые оболочки дыхательных путей, вызывает воспалительные процессы органов дыхания, а при высоких концентрациях – стек легких. Работу в аварийных случаях (пожар и т.д.) следует проводить в противогазах БФ.

В производственных помещениях не допускается курение, так как пыль фторопласта-4, попадает на папиросу, сгорает и в легкие курящего могут попадать токсические газы высокой концентрации.

Окись углерода вызывает удушье вследствие образования карбоксигемоглобина, действует на центральную нервную систему.

Вдыхание высокодисперсных частиц самого полимера, а также летучих продуктов, выделяющихся из фторопласта-4 при нагревании, вызывает явления полимерной лихорадки, напоминающие металлическую (высокая температура, озноб, раздражение верхних дыхательных путей, кашель, одышку).

#### 12.3.2. Углеродные волокна

В процессе измельчения углеродных тканей, смешения компонентов композиции и прессования заготовок ФС происходит выделение пыли углеродных волокон.

Ткани УТМ-8, Текарм, Хортица, являются продуктом термообработки вязкозных тканей при температуре  $850^{\circ}\text{C}$  в инертной атмосфере. Ткань УТМ-8, Текарм и Хортица содержат не менее 60-70% углерода.

Измельченное волокно из ткани представляют собой волокнистый слегка комкующийся порошок черного цвета.

Пыль углеродного волокна в смеси с воздухом не образует взрывоопасных концентраций. Пыль углеродного волокна при вдыхании высоких концентраций вызывает раздражение слизистой оболочки глаз, кашель и боли в груди, одышку может вызвать запыление легких, раздражение кожи, дерматит.

Температура начала медленного окисления на воздухе ткани  $+500^{\circ}\text{C}$ . При окислении углеродных тканей выделяются окись и двуокись углерода.

Пыль углеродного волокна смывается мыльной водой.

Работы с углеродным волокном производить в респираторе типа У2К. ШБ-1 («лепесток»), ПРШ-2М-59, ПРШ-2), работать в спецодежде.

Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны производственных помещений:

| Материал                 | мг/м <sup>3</sup> | Класс опасности |
|--------------------------|-------------------|-----------------|
| Фтористого водорода      | 0,05              | 1               |
| Тетрафторэтилена         | 20                | 4               |
| Перфторизобутилена       | 0,1               | 1               |
| Окиси углерода           | 20                | 4               |
| Аэрозоля фторопласта-4   | 10                | 3               |
| Пыли углеродного волокна | 4                 | 4               |

### 12.3.3. Этиловый спирт

Спирт этиловый, применяется в качестве вспомогательного материала – легко воспламеняющаяся бесцветная жидкость с характерным запахом, относится к сильно действующим наркотикам, вызывающим сначала возбуждение, а затем паралич нервной системы.

При частом прикосновении с этиловым спиртом наблюдается сухость кожи, изредка – образование трещин. После работы рекомендуется смазывать руки вазелиновым маслом или глицерином. При острых отравлениях через рот – немедленная госпитализация.

Предельно допустимая концентрация паров этилового спирта в воздухе производственных помещений (ПДК) 1000 мг/м<sup>3</sup>.

Категория и группа взрывоопасной смеси этилового спирта с воздухом – 2Б.

Температура самовоспламенения:

Нижний 11<sup>0</sup>С, 3,6% по объему, 68 г/м<sup>3</sup>

Верхний 41<sup>0</sup>С, 19% по объему, 340 г/м<sup>3</sup>

При работе с этиловым спиртом должна быть обеспечена приточно-вытяжная вентиляция и строгое соблюдение всех действующих правил по технике безопасности.

В качестве первичных средств следует использовать огнетушители ОП-10, порошковые и газовые.

12.4.1. К обслуживанию действующих систем допускаются лица, не моложе 18 лет, прошедшие предварительный медицинский осмотр, обученные безопасным методам ведения процесса и сдавшие экзамены на допуск к самостоятельной работе. Все лица, вновь принятые на участок, а также переведенные на другую работу, обязаны пройти инструктаж по правилам внутреннего распорядка и обучение безопасным методам работы. К самостоятельной работе они могут быть допущены только после стажировки на рабочем месте и проверки знаний инструкций согласно перечня рабочему месту. Самостоятельное руководство сменой поручается лицам, допущенным к этому аттестационной комиссии участка и сдавшим экзамены по правилам техники безопасности квалификационной комиссии.

Периодичность медицинского осмотра 1 раз в год.

12.4.2. Запрещается допускать к работе лиц не ознакомленных с планом ликвидации аварий и не знающих его в части. Относящейся к месту их работы.

12.4.3. Технологический процесс и другие виды работ должны осуществляться согласно данному технологическому регламенту, рабочими и другими инструкциями, предусмотренными в перечне инструкций по каждому рабочему месту.

12.4.4. На рабочих местах должны быть инструкции по ведению технологического процесса и безопасным методам работы.

12.4.5. Работу производить на заземленном исправном оборудовании, при исправности контрольно-измерительных приборов, технологических оснастки, инструмента, защитных ограждений, блокировок и устройств электрооборудования, пусковой аппаратуры. Кнопок и рукояток управления и при включенной приточно-вытяжной вентиляции. При проведении наладочных и ремонтных работ оборудование должно быть обесточено.



Для обеспечения безопасности работающих все корпуса электрооборудования. металлические части установок, которые из-за нарушения изоляции могут оказываться под напряжением, должны быть надежно подключены к заземляющему контуру. Заземление должно быть выполнено в соответствии с действующими «Правилами устройств электроустановок», «Правилами технической эксплуатации электроустановок-потребителей», «Правилами техники безопасности при эксплуатации электроустановок-потребителей».

12.4.6. На каждом рабочем месте должен быть аварийный выключатель, обеспечивающий возможность полного отключения машины и двигателя.

12.4.7. Все оборудование должно иметь специальные инвентарные номера, написанные на видном месте машины.

12.4.8. Движущиеся части машин должны быть оснащены защитными ограждениями.

12.4.9. Необходимо соблюдать график ППР оборудования.

12.4.10. Защита от статического электричества должна производиться в соответствии с «Правилами защиты статического электричества в производственных помещениях химической промышленности» от 31.01.1972 г.

12.4.11. Работы, непредусмотренные регламентом или действующими инструкциями, оформляются письменным распоряжением с указанием мер предосторожности, обязательным при выполнении этих работ.

12.4.12. При измельчении углеродных тканей и смешении композиций должны применяться закрытые устройства, устраняющие проникновение пыли композиций в производственные помещения.

12.4.13. Работу в производственных помещениях проводить в спецодежде, установленной для каждого рабочего места, с обязательным использованием при работе индивидуальных средств защиты.

12.4.14. На каждом рабочем месте или при работающем должны находиться противогаз марки БКФ, защитные очки, резиновые или из плотной ткани перчатки. Работы с наполнителями производить в противопылевых респираторах типа У-2К, ШБ-1 («лепесток»), ПРШ-2М-59. ПРШ-2, в защитных очках и в резиновых или из плотной ткани перчатках.

12.4.15. Спецодежда (х/б костюм, резиновые сапоги, перчатки) перед работой должны быть тщательно осмотрены и проверены на целостность.

12.4.16. Волосы должны быть убраны под головной убор.

12.4.17. Курить в производственных помещениях, хранить и принимать пищу запрещается.

12.4.18. На рабочих местах и в производственных помещениях должна производиться тщательная влажная уборка полов и стен.

12.4.19. Запрещается открывать крышки при работе мельницы.

12.4.20. Все работы производить только при включенной приточно-вытяжной вентиляции.

12.4.21. Несоблюдение норм технологического режима и обязательных условий ведения процесса может привести к аварии, повышенной концентрации вредных веществ в воздухе производственных помещений, отравлению или травмированию обслуживающего персонала.

12.4.22. Чистку и смазку механизмов при их работе не производить, за исключением случаев. Когда имеются специальные устройства, обеспечивающие безопасность этих работ.

12.4.23. Пресс-формы устанавливать строго в соответствии с технологической картой прессования на указанный тип пресса.

12.4.24. Рабочая зона прессов должна быть оснащена защитными ограждениями, заблокированными с пусковыми устройством или двухкнопочным устройством, исключающим попадание рук работающего в рабочую зону на ходу пресса.

12.4.25. Съем изделий, чистку пресс-формы и загрузку порошка в пресс-форму производить только при полной остановке пресса и выключенном электродвигателе.

12.4.26. Сборку и разборку разъемных пресс-форм производить только при полной остановке пресса. При работе на полуавтоматическом режиме с выталкивателем разрешается разборка пресс-форм с одновременным выталкиванием заготовки из матрицы-пресс-формы.

12.4.27. В печных отделениях, связанных с возможностью выделения токсичных газов (фтористого водорода, фторфосгена, дифторфосгена, перфторизобутилена и окиси углерода), должен быть предусмотрен систематический контроль за их содержанием в воздухе рабочей зоны.

12.4.28. Для защиты рук при разгрузке печей для термообработки фторопластовых композиций и фторопласта следует пользоваться суконными рукавицами, обшитыми асбестовой тканью.

12.4.29. Электропечи должны быть местным отсосом. Устройство местных отсосов должно исключать возможность прохождения отсасываемого воздуха через дыхания работающего.

12.4.30. Печи должны быть обеспечены сигнализаторами, указывающими аварийное повышение температуры и приспособлениями для ручного отключения.

12.4.31. Персонал, обслуживающий печное отделение при аварийном повышении температуры в печах должен надеть фильтрующий противогаз марки БКФ. В случае отравления пострадавшего вынести на свежий воздух или дать вдыхать кислород, расстегнуть одежду, тепло укрыть дать теплое питье.

## 12.5. Основные правила первого пуска производства, правила приемки и пуска оборудования в эксплуатацию после его остановки.

### 12.5.1. Правила первого пуска оборудования и пуска после остановки.

Перед началом ведения технологического процесса необходимо:

- а) внешним осмотром убедиться в отсутствии наружных дефектов коммуникаций, арматуры и аппаратов, в отсутствии посторонних предметов;
  - б) проверить наличие и исправность приборов КИПиА, и наличие и исправность электрооборудования и заземления;
  - в) проверить наличие и исправность блокировок и сигнализации;
  - г) кратковременным включением убедиться в нормальной работе оборудования.
- Если при опробовании аппаратов без нагрузки дефекты не обнаружены, произвести испытание под рабочей нагрузкой согласно технологическому процессу, наблюдая в течении смены за работой всех узлов аппарата;

д) доложить мастеру о готовности оборудования к работе.

### 12.5.2. Правила приемки и пуска оборудования в эксплуатацию после его ремонта.

12.5.2.1. Оборудование, прошедшее ремонт и предъявляемое к сдаче, должно отвечать следующим требованиям:

- а) восстановлено до первоначальной мощности и производительности;
- б) аппараты и механизмы должны быть установлены и закреплены на фундаментах, присоединены к действующим коммуникациям, заземлены;
- в) движущиеся части механизмов оборудованы защитными ограждениями;
- г) установлены контрольно-измерительные приборы.

12.5.2.2. Отремонтированное оборудование принимается из ремонта следующим образом:

а) оборудование из текущего ремонта принимает от руководителя ремонтных работ начальник участка (мастер), о чем они расписываются в журнале сдачи и приемки оборудования в ремонт с проставлением времени и даты приемки оборудования;

б) механик (мастер), сдав оборудование из ремонта, делает запись в ремонтном журнале с заполнением всех граф;

в) основное оборудование и капитально-отремонтированное оборудование испытывается вхолостую и под нагрузкой и принимается от руководителя ремонтных работ в рабочем состоянии механиком и представителем ремонтного производства с составлением акта приемки;

г) при приемке оборудования производится проверка правильности сборки технологической схемы, проверки всех коммуникаций на проходимость. Закрытие вентилей, проверка на холостом ходу вращающихся механизмов, наличие и исправность контрольно-измерительных приборов. Заземления и пусковой аппаратуры. Подключение электрооборудования должно производиться электрослесарем с разрешением начальника участка (мастера);

д) после приемки оборудования из ремонта пуск производства осуществлять в следующей последовательности:

- 1) проверить правильность сборки оборудования, арматуры, коммуникаций, наличие и затяжку болтовых соединений;

- 2) проверить наличие и исправность заземления;

- 3) кратковременным включением проверить работу электродвигателя;

- 4) произвести обкатку оборудования на холостом ходу.

12.5.2.3. Заполненные ремонтные журналы, акты приемки оборудования из ремонта, сертификаты и прочие документы на вновь установленные детали, а также на материалы, из которых они изготовлены, описание и документация на проведенные конструктивные изменения оборудования, протоколы и журналы испытаний и технической проверки, прилагаются к паспортам оборудования или к акту приемки.

## 12.6. Основные правила сдачи оборудования в ремонт, подготовка и проведение ремонтов оборудования и коммуникаций

12.6.1. Вывод оборудования в ремонт производства с соответствием с утвержденным графиком ППР, а в исключительных случаях – аварий.

12.6.2. На основании утвержденного начальником цеха месячного графика ППР, не менее чем за двое суток перед проведением ремонта оборудования, механик (мастер-механик) обязан подать заявку на остановку оборудования в ремонт (текущий, капитальный) в журнале сдачи оборудования в ремонт и приемки из ремонта.

Разрешение на остановку оборудования в ремонт дает начальник участка в том же журнале.

12.6.3. По окончании подготовки оборудования к ремонту мастер участка сдает его механику и расписывается в журнале сдачи-приемки оборудования в ремонт с указанием времени и даты.

12.6.4. После сдачи оборудования в ремонт ответственным за соблюдением общего порядка, технологии и качества ремонта, срока исполнения, техники безопасности и противопожарных мероприятий является руководитель ремонтных работ (механик, мастер).

12.6.5. Ремонт оборудования должен производиться в строгом соответствии с техническими условиями на ремонт.

12.6.6. Запрещается производить огневые работы при ремонте оборудования в производстве композиций из фторопластов. При необходимости ремонта, связанного с применением открытого огня, подлежащий ремонту узел или деталь оборудования необходимо демонтировать, очистить от остатков фторопласта и композиции и провести с

ними работы в специально отведенном месте, оборудованном соответствующей вентиляцией.

12.6.7. Огневые работы непосредственно на оборудовании разрешается проводить только в случае невозможности демонтажа неисправного узла. Эти работы должны производиться в изолирующих противогазах. Работы производятся только ремонтными рабочими. Производственные рабочие удаляются.

#### 12.7. Основные признаки аварийного состояния производства и меры по его устранению

12.7.1. Наличие оголенных проводов. Их замыкание может привести к пожару. Для предотвращения пожара все оголенные провода изолировать.

12.7.2. Нарушение работы вентсистемы в печном отделении из-за отключения электроэнергии. Неисправности вентилятора или электродвигателя. Возможна загазованность производственных помещений.

12.7.3. Превышение манометрического давления и неправильная сборка пресс-формы может привести к разрыву пресс-формы, поломке ее деталей и травмированию работающего. В случае обнаружения этих признаков необходимо нажать «аварийный разъем» и отключить пресс. Отрегулировать манометрическое давление, пресс-форму разобрать и собрать правильно.

12.7.4. Не исправность приборов КИПиА. Электропечи может привести к превышению температуры в печи, разложению заготовок из композиций ФС на основе фторопласта-4 и загазованности производственных помещений. В случае обнаружения неисправности приборов, печь отключить, помещение проветрить.

12.8. Аварийная остановка производится при возникновении пожара, отключении электроэнергии и в случае загазованности производственных помещений.

12.8.1. При возникновении пожара необходимо:

1. Вызвать пожарную команду по телефону «101»;
2. Одеть фильтрующий противогаз с коробкой марки «БКФ», сообщить мастеру смены.
3. Немедленно выключить приточно-вытяжную. Местную вентиляцию и все электродвигатели.
4. Прекратить все работы связанные с ликвидацией пожара и вывести лишних людей из помещений.
5. Приступить к ликвидации пожара имеющимися на месте средствами.

12.8.2. При отключении электроэнергии необходимо:

1. Сообщить мастеру.
2. Полностью обеспечить все электрооборудование, прекратить все работы.
3. Одеть фильтрующий противогаз с коробкой «ВКФ» (при спекании).
4. Вывести всех людей из рабочего помещения (при спекании).
5. Открыть входные двери и поставить дежурного у входа в цех.

12.8.3. При загазованности производственных помещений необходимо:

1. Прекратить все работы.
2. Сообщить мастеру смены.
3. Одеть фильтрующий противогаз с коробкой марки «БКФ».
4. Вызвать газоспасателей.
5. Вывести всех людей из рабочих помещений.

Открыть все двери и поставить дежурного у входа в цех.

О всех случаях возникновения аварийного состояния производства немедленно сообщить администрации и действовать согласно плану ликвидации аварий.

Приступить к ведению технологического процесса можно только после ликвидации аварийного состояния производства.

### 12.9. Правила приемки, складирования, хранения, перевозки сырья, материалов, полупродуктов и готовой продукции

Порошок фторопласта-4 поступает в цех упакованный в двойные полиэтиленовые мешки, каждая партия фторопласта-4 сопровождается паспортом; порошок фторопласта-4 складировается по партиям на стеллажах и должен храниться в чистом сухом помещении, в условиях, не допускающих попадание в него пыли, влаги, посторонних примесей.

Порошок фторопласта-4 и композиции на его основе транспортируются любым видом транспорта в условиях, обеспечивающих их полную сохранность.

Наполнители хранятся в крафт-мешках, полиэтиленовых мешках или ящиках в складе сырья на стеллажах, транспортируются любым видом транспорта в условиях, обеспечивающих их сохранность.

Композиции ФС, упакованные в двойные полиэтиленовые мешки, транспортируют любым видом транспорта в условиях, обеспечивающих сохранность продукта, и в складе сырья укладывают на стеллажи не более 3 рядов по высоте, по маркам и партиям. Каждая партия сырья должна иметь паспорт.

В осенне-зимний период фторопластовые композиции должны выдерживаться в складе сырья не менее 6 часов для выравнивания температуры порошка по всему объему.

Отпрессованные и спеченные заготовки из композиции ФС хранятся на стеллажах промежуточного склада. Стеллажи должны быть чистыми. Укладка заготовок производится в ячейки стеллажа стопкой, высотой не более 0,5 м.

Во избежание сколов и вмятин заготовки необходимо укладывать на стеллажи без толчков и ударов.

Транспортировка заготовок из фторопластовых композиций внутри цеха производится на ручных тележках грузовой емкостью до 100 кг.

### 13. ПЕРЕЧЕНЬ ОБЯЗАТЕЛЬНЫХ ИНСТРУКЦИЙ

Инструкция № 63 по охране труда при работе на токарных станках

Инструкция № 67 по охране труда при работе на фрезерных станках

Инструкция № 1 по ТБ при выполнении технологических, монтажных и исследовательских работ на ОЭБ.

Инструкция № 2 по ТБ при работе с химическими веществами в помещениях ОЭБ.

Инструкция № 3 по ТБ при работе на молотковой дробилке КДУ-2,0 («Украинка») на ОЭБ

Инструкция № 4 по охране труда и ТБ при работе на мельницах МРП-1 и МРП-2 на ОЭБ.

Инструкция № 5 по ТБ при работе на прессах типа ДП (П-63., П-250) на ОЭБ.

Инструкция № 6 по ТБ при работе на гидравлическом прессе в помещениях ОЭБ.

## 14. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА МАРКИ FC

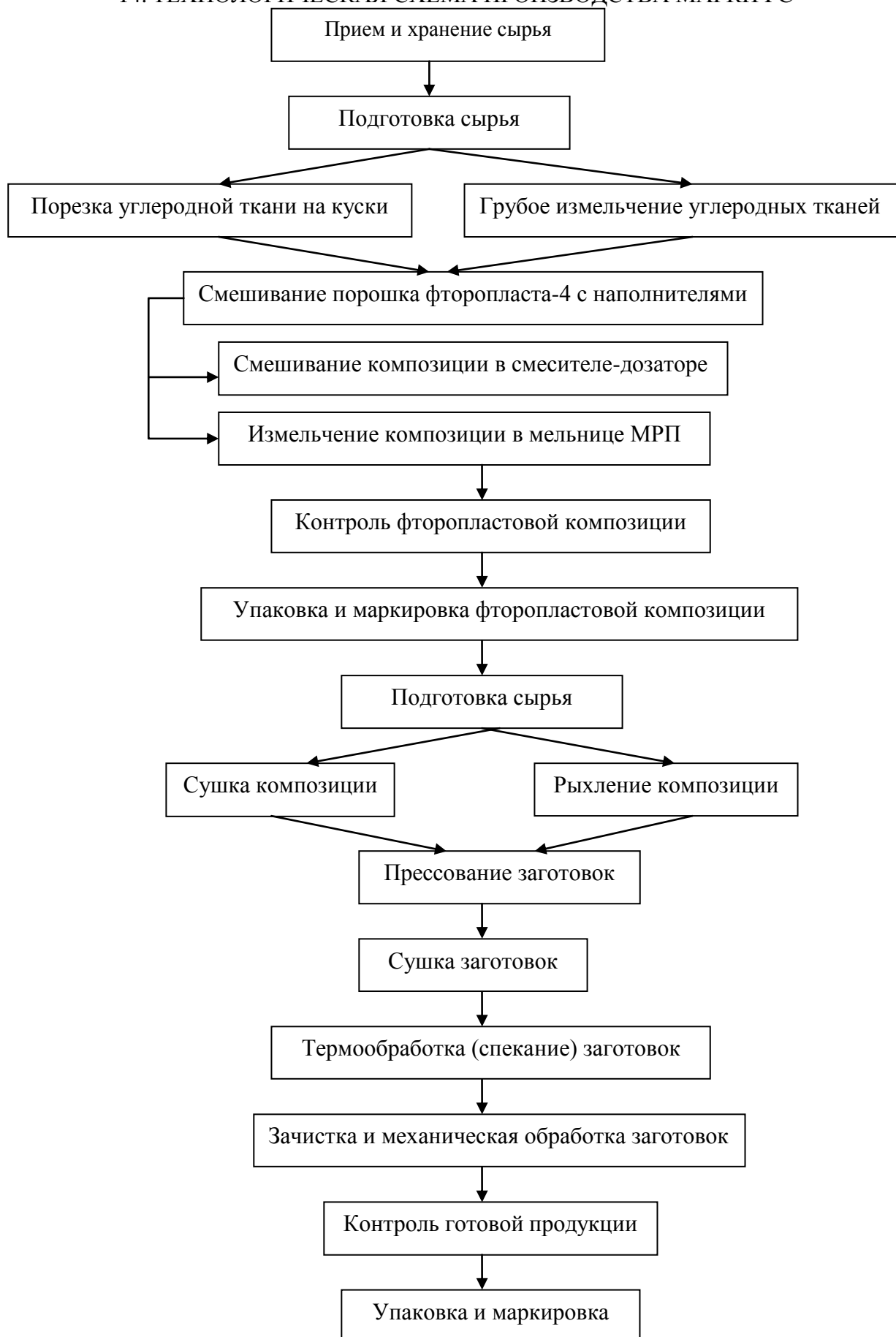


Таблица 15

## 15. СПЕЦИФИКАЦИЯ ОСНОВНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

| Номер позиции по схеме | Наименование оборудования                         | Количество | Материал, способы защиты | Технологическая характеристика   |
|------------------------|---|------------|--------------------------|--|
| 1                      | 2   | 3          | 4                        | 5  |
| 2                      | Дробилка КДУ-2,0 «Украинка»                       | 1          | Стальная конструкция     | Предназначена для порезки кусков углеродной ткани на волокно до резки 0,1-20 мм. Количество ножей – 3, количество дробильных молотков 90. Электродвигатель типа АОП2-724СЖ, исполнение М101. X = 30 кВт. Частота вращения – 25с-1 (1500 об/мин), коэффициент готовности 0,98. Габариты 2,74x1,60x2,74 м. Масса 1120 кг.  |
| 6.                     | Мельница  | 20         | Сборная                  | Предназначена для измельчения, рыхления и смешения композиций ФС. Масса пробы – 0,1 кг. Потребляемая мощность = 0,6 кВт. Частота вращения ножей 23,3 с – 1, высота – 0,48м. Масса – 30 кг.   |
| 5.                     | Смеситель-дозатор                                 | 1          | Сборный                  | Предназначен для смешения, измельчения композиций ФС. Частота вращения 17-33 с-1 (100-200 об/мин). Режим работы периодический. Масса одновременно загружаемой партии 30 кг. Габариты: 0,105x0,76x0,1 м.  |
| 6.                     | Установка сушильная ДПТМ 3.023.000ПС              | 2          | Каркасная конструкция    | Предназначена конвекционной сушилки фторопластовых композиций. Режим работы периодический. Потребляемая мощность не более 16 кВт. Размеры рабочей камеры 0,91x0,53x1,160 м. Максимальная температура сушки 150°C. Габариты: 1,136x1,250x1,920м. Масса: сушильной камеры – 750 кг. Шкафа управления – 180 кг.   |
| 8.                     | Пресс гидравлический типа П-472Б усилием 63 тс.   | 1          | Каркасная конструкция    | Пресс предназначен для прессования заготовок, усилие ползуна 63 тс. Ход ползуна – 0,32м., скорость ползуна: при холостом ходе – 100мм/с; при рабочем ходе – 27мм/с; при возвратном ходе – 100мм/с. Электродвигатель: мощность 2,8кВт, частота вращения – 23,7с <sup>-1</sup> (=1420об/мин). Габариты: 0,85x0,5x2,350м.   |
| 8.                     | Пресс гидравлический типа ДБ-2434А усилием 250 тс | 1          | Каркасная конструкция    | Пресс рамной конструкции. Неурегулированный, с верхним рабочим цилиндром, предназначен для прессования заготовок. Усилие ползуна – 250тс. Максимальный ход ползуна – 0,6м. Скорость опускания ползуна – 2,22 мм/с. Усилие выталкивателя – 31,5 тс. Максимальный ход выталкивателя – 250 мм. Электродвигатель типа АО-52-6. Мощность – 4,5 кВт. Габариты: 2,350x1,0x3,265м, выполнен в пылеводозащитном исполнении. |



Продолжение табл. 15

| 1   | 2   | 3 | 4                            | 5  |
|-----|---|---|------------------------------|--|
| 9.  | Печь электрическая типа САО                 | 1 | Каркасная конструкция        | Печь рециркуляционная с вращающимся подом, служит для термообработки заготовок. Режим работы периодический. Мощность нагрева 24 кВт. Частота вращения $0,01\text{с}^{-1}$ – $(0,64\text{ об/мин})$ . Максимальная загрузка до 300 кг. Габариты: $2,85 \times 1,4 \times 2,15$ м. Электродвигатель типа АО-64-7. Мощность – 1,7 кВт. Частота вращения $23,3\text{с}^{-1}$ . Выполнен в пылеводозащитном исполнении (1400 об/мин).   |
| 10. | Горизонтально-фрезерный станок модели 6М82Г | 1 | Стальная конструкция         | Горизонтально-фрезерный станок модели 6М82Г представляет собой электрифицированный станок обладающий высокой точностью и жесткостью, станок предназначен для фрезерования возможных деталей из различных материалов. Размеры рабочей поверхности стола $1,25 \times 3,25$ м. Наибольшее продольное перемещение стола – 0,7 м, поперечное – 0,26 м., вертикальное – 420 мм. Мощность электродвигателя 7 кВт. Частота вращения электродвигателя – $47,5\text{с}^{-1}$ ( $2850\text{ об/мин}$ ). Выполнен в пылеводозащитном исполнении. Габариты: $2,26 \times 1,745 \times 1,66$ м. |
| 10. | Токарно-винторезный станок                  | 1 | Стальная конструкция         | Универсальный токарно-винторезный станок модели 1К62 предназначен для выполнения разнообразных токарных работ, в том числе для обработки заготовок из различных материалов. Наибольший диаметр изделия, установленного для станины – 0,4 мм, наибольшая длина обтачивания $0,64 \times 0,93 \times 1,33$ м. Мощность главного электродвигателя $7,5 \div 10,0$ кВт.  |
| 1.  | Тележка ручная                              | 1 | Стальная сварная конструкция | Тележка 4-х колесная, состоящая из двух стальных платформ с бортиками, для предотвращения выпадения изделий.   |
| 4.  | Весы ВНЦ-10                                 | 1 |                              | Настольные циферблатные. Рычажной системы отсчетного устройства с двумя стрелками. Предел взвешивания от 0,1 до 10 кг. с ценой наименьшего деления 5 г.  |